

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B05D 3/10, C08J 7/00, C08L 23/02, 91/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/12694 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. April 1997 (10.04.97)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP96/04179		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	25. September 1996 (25.09.96)		
(30) Prioritätsdaten:	195 36 961.0	4. Oktober 1995 (04.10.95)	DE
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).			Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BIRNBRICH, Paul [DE/DE]; Untenitter 3, D-42719 Solingen (DE). DRIESSEN, Ulrike [DE/DE]; Ziegelheide 83, D-47906 Kempen (DE). GORZINSKI, Manfred [DE/DE]; Bogenstrasse 6, D-40227 Düsseldorf (DE). FISCHER, Herbert [DE/DE]; Neustädter Weg 29, D-40229 Düsseldorf (DE). SCHÄFER, Martin [DE/DE]; Kölner Strasse 381, D-47807 Krefeld (DE). KLAMANN, Jörg-Dieter [DE/DE]; Im Schiffsmoor 8 d, D-27574 Bremerhaven (DE).			

(54) Title: POLYOLEFINE PARTS AND FOILS WITH PERMANENTLY IMPROVED SURFACE PROPERTIES

(54) Bezeichnung: POLYOLEFINTEILE UND FOLIEN MIT PERMANENT VERBESSERTEN OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN

(57) Abstract

Polyolefine-based mouldings and foils contain internal bonding additives which are enriched by migration at the plastic surface and which have their molecular structure bonding substituents of higher polarity on an oleophilic hydrocarbon radical. At least one part of these internal additives is hardened via its hydrocarbon radicals in the area of the plastic surface and prevented from further migrating, and so permanent adhesive bondings and/or coatings of the polyolefine surface may be obtained without additional preliminary treatments. Also disclosed is a process for furnishing solid polyolefine surfaces with such adherence-improving, immobilised additive (mixtures), and other auxiliary agents used for that purpose.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung sind Polyolefin-basierte Formteile und Folien, enthaltend haftvermittelnde interne Additive, die durch Migration an der Kunststoffoberfläche angereichert sind und in ihrer Molekülstruktur haftvermittelnde Substituenten erhöhter Polarität an einem oleophilen Kohlenwasserstoffrest aufweisen. Erfindungsgemäß ist dabei wenigstens ein solcher Anteil dieser internen Additive über seine Kohlenwasserstoffreste im Bereich der Kunststoffoberfläche verfestigt und gegen weitere Migration immobilisiert, daß auch ohne zusätzliche Vorbehandlungen permanent haftfeste Verklebungen und/oder Beschichtungen der Polyolefinoberfläche ausgebildet werden können. Beschrieben ist weiterhin das Verfahren zur Ausrüstung von festen Polyolefinoberflächen mit solchen die Haftfestigkeit verbessern Additiv(-Gemischen) in immobilisierter Form und dazu eingesetzte weitere Hilfsmittel.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

POLYOLEFIN TEILE UND FOLIEN MIT PERMANENT VERBESSERTE OBERFLACHENEIGENSCHAFTEN

Formgestaltete Werkstücke beliebiger Raumform, einschließlich Fasern und Fäden, sowie Folien auf Polyolefinbasis - insbesondere auf Basis von Polyethylen und Polypropylen - finden heute in breitestem Umfang praktische Verwendung. Ein wichtiger Problembereich liegt hier in der Verbesserung der Oberflächeneigenschaften dieser aus der Struktur her unpolaren Kohlenwasserstoffkomponenten. So ist die mangelnde Haftfestigkeit gegenüber Beschichtungen, Verklebungen, dem Auftrag von Druckfarben und dergleichen ein zentrales Problem, zu dessen Lösung seit Jahrzehnten zahlreiche Vorschläge gemacht worden sind.

Eine zusammenfassende Darstellung der unterschiedlichen Ansätze zur hier betroffenen Problemlösung findet sich beispielsweise in der EP 0 311 723, auf deren Angaben hier der Einfachheit halber verwiesen wird.

Der Begriff der Verbesserung der Haftfestigkeit an festen Polyolefinoberflächen erfaßt dabei in Wirklichkeit einen sehr breiten Bereich technischer Anforderungen stark unterschiedlicher Qualifikation. Sofort verständlich wird das am folgenden Vergleich: Die Verbesserung der Haftfestigkeitswerte einer Druckfarbe auf Polyolefinfolien kann nicht verglichen werden mit der Verbesserung der Haftfestigkeit eines starren Polyolefinformteils gegenüber Verklebungen mit festen Formstücken aus Metall oder anderen Kunststoffen unter Ausschuß eines Adhäsionsbruches bei mechanischer Kraftbeanspruchung der Verklebungsstelle. Von wichtiger praktischer Bedeutung ist darüber hinaus die Zeitabhängigkeit der einstellbaren Haftfestigkeit, wobei hier der Begriff der Zeitabhängigkeit wiederum zwei unterschiedliche Parameter anspricht. Der erste betrifft die Zeitspanne zwischen der Fertigstellung des Polyolefin-basierten Formteiles und seiner nachfolgenden Beschichtung oder Verklebung, der zweite Qualitätsparameter betrifft die Aufrechterhaltung der in dem verklebten Werkstück primär eingestellten Haftfestigkeitswerte über den Zeitraum des praktischen Gebrauchs eines solchen verklebten beziehungsweise beschichteten Werkstoffes, der bekanntlich sehr lange Zeitabschnitte - beispielsweise mehrere Jahre - betragen kann. Gewünscht wird von der Praxis für eine Vielzahl von Anwen-

dungszwecken der hier angesprochenen Technologie die Möglichkeit der Ausbildung hochfester Anbindungen durch Beschichtung und/oder Verklebung unter Einsatz üblicher Hilfsstoffe bis hin zur Festigkeit gegenüber dem Adhäsionsbruch, wobei zugleich zeitliche Unabhängigkeit zwischen Herstellung und Ausrüstung des Polyolefin-basierten Formteiles einerseits und seiner Beschichtung und/oder Verklebung bestehen soll, andererseits die eingestellten Festigkeitswerte dann aber auch über praktisch beliebige Zeiträume aufrechterhalten bleiben.

Von dieser Zielvorstellung geht die erfundungsgemäße Lehre aus. Darüberhinaus will die Erfindung die Möglichkeit geben, technische Ansätze zur Lösung der hier geschilderten Problemstellung aus der Vergangenheit nicht notwendigerweise einsetzen zu müssen. So ist es bekannt, daß die Haftfestigkeitswerte von Polyolefin-basierten Materialien dadurch substantiell angehoben werden können, daß zusammen mit dem unpolaren Polyolefin Copolymeren hohen Molekulargewichts mit einem Gehalt an haftvermittelnden polaren Gruppen in der Polymerstruktur verarbeitet werden und/oder daß dem unpolaren Polyolefin durch Aufpropfen polarer Elemente die gewünschte permanente erhöhte Polarität verliehen wird, vergleiche hierzu beispielsweise die Angaben der DE 34 90 656, EP 0 467 178 und JP 222 181.

Auch die Einarbeitung vergleichsweise niedermolekularer und polare Substituenten enthaltender Mischungskomponenten in die Polymermasse auf Polyolefinbasis ist Gegenstand zahlreicher Vorschläge aus dem Stand der Technik. Hierbei handelt es sich überwiegend um Vorschläge zur Verbesserung der Haftfestigkeit von insbesondere Druckfarben auf Polyoleinfolien, d.h. um die Erfüllung einer vergleichsweise mäßigen technischen Anforderung. Aus dem umfangreichen druckschriftlichen Stand der Technik sei lediglich beispielhaft verwiesen auf die nachfolgenden Druckschriften:

DE OS 27 29 886, EP 0 402 100, die US-Patentschriften 3,396,137, 5,286,525 und 5,393,814 sowie die JA 0 54 331. Überwiegend betreffen die hier zitierten Druckschriften die Verbesserung der Haftfestigkeit von Polyoleinfolien gegenüber den Auftrag von Druckfarben. Dabei wird zusätzlich der Einsatz von bekannten Oberflächenbehandlungen, insbesondere der Corona- oder Plasma-Vorbehandlung, vorgeschrieben.

Die DD-PS 50 947 beschäftigt sich in ihrer Einleitung mit solchen Vorschlägen, niedermolekulare und polare Substituenten enthaltende Zusatzstoffe Polyolefin-Formstoffen zuzusetzen.

Angegeben ist hier die zuvor bereits erwähnte Tatsache, daß beim Zusatz derartiger niedermolekularer interner Additive die entsprechenden Polyolefin-Formteile nach längerer Einwirkungsdauer mechanischer Belastungen abnehmende Festigkeitswerte und damit Minderungen der mechanischen Eigenschaften aufweisen.

Anlaß für diese unerwünschte Entwicklung des Eigenschaftsbildes entsprechend ausgerüsteter Materialien ist die bekannte Migration niedermolekularer und polare Substituenten enthaltender Komponenten in Abmischung mit dem Polyolefin. Bekanntlich tritt auch bei homogener Einarbeitung solcher niedermolekularer Zusatzstoffe der als "Ausschwitzen" beziehungsweise "Ausblühen" bezeichnete Effekt auf, der im englischen Sprachgebrauch auch als "blooming-out" bezeichnet wird. Bei Lagerung des niedermolekularen Komponenten enthaltenden polymeren Formteiles oder der entsprechenden Folie wandern die niedermolekularen Zusatzstoffe nach außen an die Formteiloberflächen. Letztlich lösen sich auch die Kohlenwasserstoffreste dieser Zusatzstoffe aus ihrer physikalischen Vermischung mit der Polyolefinsubstanz. Der Zusatzstoff liegt dann als flüssiger oder fester Film auf der Polyolefinoberfläche. Das hat verständlicherweise entscheidenden Einfluß auf die zunehmende Minderung der Haftfestigkeitswerte im entsprechenden Verbundmaterial. Für vergleichsweise geringe Beanspruchung - etwa das Bedrucken von Polyoleinfolien - muß hier nicht sofort technische Unbrauchbarkeit das Ergebnis sein, zumal mit diesem Ausblühen beziehungsweise Ausschwitzen andere Eigenschaften der Polyolefinoberfläche - beispielsweise das Gleitverhalten im Sinne des Slip - verbessert werden können. Wie angegeben ist dieses Phänomen der Migration und des Ausblühens beziehungsweise Ausschwitzens für die zeitunabhängige Ausbildung hochfester Verklebungen und/oder Beschichtungen mit Fremdmaterialien jedoch nicht akzeptabel.

Von diesem hier nur kurz referierten Wissen der betroffenen Fachwelt geht die im nachfolgenden geschilderte Lehre der Erfindung aus. Die Erfindung hat sich dabei die Aufgabe gestellt, gerade diesen technischen Effekt der Migration vergleichsweise niedermolekularer Anteile nach ihrer Einmischung in ein hochmolekulares Polymermaterial auf Polyoleinbasis auszunutzen und durch geeignete Modifikation dieses Prozesses das angestrebte Ziel einer permanenten Verbesserung der Haftfestigkeit auf Polyolefinoberflächen gegenüber Verklebungen und Beschichtungen mit heute üblichen Hilfsstoffen, insbesondere entsprechenden Reaktionsharzen beziehungsweise Reaktionsslacken, sicherzustellen. Die Erfindung will dabei die Einstellung

hochfester Verklebungen ermöglichen, die das Auftreten des unerwünschten Adhäsionsbruches ausschließen und eine Zerstörung der Klebstofffuge nur über den Kohäsionsbruch beziehungsweise über einen kombinierten Kohäsions-/Adhäsionsbruch sicherstellen.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend in einer ersten Ausführungsform Polyolefin-basierte Formteile und Folien, enthaltend haftvermittelnde interne Additive, die durch Migration (blooming-Effekt) an der Kunststoffoberfläche angereichert sind und in ihrer Molekülstruktur haftvermittelnde Substituenten erhöhter Polarität an einem oleophilen Kohlenwasserstoffrest aufweisen. Diese zur Migration befähigten vergleichsweise niedermolekularen Additive werden im nachfolgenden auch als "Additiv (I)" bezeichnet. Der Begriff des "Formteils" ist dabei breit zu verstehen und erfaßt sowohl entsprechende starre Elemente - zum Beispiel Platten - wie auch Fasern und/oder Fäden beziehungsweise unter ihrer Mitverwendung ausgebildete Werkstücke.

Die erfindungsgemäße Lehre ist hier dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein solcher Anteil dieser internen Additive über seine Kohlenwasserstoffreste im Bereich der Kunststoffoberfläche verfestigt und gegen weitere Migration immobilisiert vorliegt, daß auch ohne zusätzliche Vorbehandlungen der Polyolefinoberfläche permanent haftfeste Verklebungen und/oder Beschichtungen dieser erfindungsgemäß ausgerüsteten Polyolefinoberfläche ausgebildet werden können.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung das Verfahren zur Ausrüstung von festen Polyolefinoberflächen mit Substituenten erhöhter Polarität und gewünschtenfalls chemischer Reaktivität gegenüber korrespondierenden Reaktivgruppen zur Verbesserung der Haf tung von Beschichtungsmaterialien, insbesondere Lacken und/oder Klebstoffen, auf der Polyolefinoberfläche unter Mitverwendung haftvermittelnder interner Additive im Polyolefin.

Hier ist die erfindungsgemäße Lehre dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polyolefin zur formgebenden Verarbeitung migrationsfähige - d.h. durch den blooming-Effekt gekennzeichnete - haftvermittelnde interne Additive (I) zumischt und diese nach ihrer wenigstens anteilsweisen Migration in den Oberflächenbereich dort in solchem Ausmaß immobilisiert, daß die Ver-

besserung der Haftfestigkeit nachträglich aufgebrachter Beschichtungen und/oder Verklebungen im wesentlichen zeitunabhängig gewährleistet ist. Der Begriff der zeitunabhängigen Gewährleistung betrifft dabei sowohl die Zeitspanne zwischen der Herstellung des jeweiligen Polyolefin-basierten Formteiles und seiner in getrennter Verfahrensstufe vorzunehmenden Beschichtung beziehungsweise Verklebung als auch die Zeitspanne des durch Verklebung beziehungsweise Beschichtung hergestellten Mehrkomponentenproduktes im praktischen Einsatz.

Gegenstand der Erfindung sind schließlich Additivgemische für feste Kunststoffmassen auf Polyolefinbasis, insbesondere auf Basis Polyethylen und/oder Polypropylen, die als internes Additiv die Verklebbarkeit, die Lackierbarkeit oder allgemein die Haftung auf der Polyolefinoberfläche verbessern. Einzelheiten hierzu werden im nachfolgenden gegeben.

Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Die technische Lösung des dargestellten komplexen Problems zur permanenten und optimierten Verbesserung der Haftfestigkeit nahezu beliebiger Materialien auf den Oberflächen von Kunststoffen auf Polyolefinbasis macht im Kern gezielten Gebrauch von dem bereits angesprochenen bekannten Effekt der Stofftrennung durch Migration vergleichsweise niedermolekularer Bestandteile, die mit Polyolefinen - beispielsweise bei deren formgebenden Verarbeitung - intensiv vermischt werden. Die erfindungsgemäße Lehre will dabei diese aus der Olefinbasis nach außen abwandernden niedermolekularen Mischungskomponenten nach ihrer chemischen Beschaffenheit so ausgestalten, daß nicht nur die Migration als solche sichergestellt ist. Die erfindungsgemäße Lehre sieht als essentiellen Schritt vor, diese internen Additive über ihre Kohlenwasserstoffreste im Bereich der Kunststoffoberfläche zu verfestigen und damit gegen eine weitere Migration zu immobilisieren. Sichergestellt werden kann damit das folgende technische Ergebnis: Funktionelle Gruppen erhöhter Polarität oder gar auch mit Reaktionsbereitschaft gegenüber Reaktivkomponenten aus den später aufzubringenden Beschichtungsmassen können an der Oberfläche des Polyolefinformteiles in vorbestimmbarer Weise nach Art und Konzentration angereichert werden. Diese funktionellen Gruppen sind freigelegter Bestandteil des internen Additivs (I), das in ebenfalls vorbestimmbarer Weise mit seinem Kohlenwasserstoffrest im Bereich der Polyolefinmolekülstruktur verbleibt und damit das Additiv (I) haftfest mit dem Polyolefingrundkörper verbindet.

Wichtige Bedeutung für die Verwirklichung des erfindungsgemäßen Arbeitsprinzips kommt zunächst einmal der Definition der haftvermittelnden internen Additive (I) zu. Hier gilt das folgende: Diese in vergleichsweise geringen Mengen in den Polyolefin-basierten Kunststoff einzuarbeitenden Additive kennzeichnen sich im Vergleich mit den Polymerkomponenten durch niedere Molekulargewichte. Eine Obergrenze für das Molekulargewicht geeigneter interner Additive (I) liegt bei 5.000 D (Dalton), vorzugsweise bei Werten von maximal etwa 3.000 D und insbesondere bei Maximalwerten von etwa 1.000 D. Die Molekulargewichtsangabe in "Dalton" ist bekanntlich die Definition - hier die Definition der Obergrenze - als absolutes Molekulargewicht. Im Vergleich zu den Polyolefinen mit ihren Molekulargewichten im Millionenbereich liegen hier also vergleichsweise niedermolekulare Komponenten vor. Untergrenzen für das Molekulargewicht dieser internen Additive (I) liegen bei etwa 70 bis 100 D, vorzugsweise bei 150 bis 180 D und insbesondere bei etwa 200 bis 300 D.

Wichtig ist weiterhin die chemische Struktur dieser haftvermittelnden internen Additive (I). Hier gilt das folgende: In aller Regel handelt es sich um die Kombination eines geeignet ausgebildeten oleophilen Grundmoleküls auf Kohlenwasserstoffbasis, das einen oder mehrere Substituenten mit erhöhter Polarität aufweist. Solche Substituenten erhöhte Polarität werden in bekannter Weise durch Heteroatome enthaltende Molekülbestandteile gebildet, wobei hier den Heteroatomen O, N und/oder Halogen zur Ausbildung der funktionellen Gruppe(n) erhöhte Polarität besondere Bedeutung zukommt.

In einer besonders wichtigen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre kennzeichnet sich der oleophile Kohlenwasserstoffrest dieser haftvermittelnden internen Additive zusätzlich dadurch, daß wenigstens anteilsweise olefinisch ungesättigte Elemente darin vorliegen. Bevorzugt werden erfindungsgemäße Additive (I), die im nicht-abreagierten Zustand Jodzahlen von wenigstens etwa 10, vorzugsweise von wenigstens etwa 30 bis 40 und insbesondere von wenigstens etwa 45 bis 50 aufweisen. Wie im einzelnen noch gezeigt wird können dabei sowohl monoolefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffreste als auch polyolefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffreste im Rahmen der erfindungsgemäß eingesetzten Additive (I) vorgesehen sein. Auch Kombinationen einer Mehrzahl entsprechender Verbindungen sind wichtige Hilfsstoffe für das erfindungsgemäße Handeln. Die jeweiligen Jodzahlen der zum Einsatz kommenden Additive (I) können dabei Werte oberhalb 80 bis 90 und insbesondere auch Werte oberhalb

100 annehmen. Hoch-ungesättigte Additivkomponenten mit Jodzahlen bis etwa 200 oder auch noch darüber, beispielsweise im Bereich von 120 bis 170, sind Hilfsstoffe im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns, die sich einerseits besonders wirkungsvoll im Außenbereich des festen Polyolefin-Formteiles immobilisieren lassen, zum anderen handelt es sich in der Regel bei diesen hoch-ungesättigten Additiven um bei Raumtemperatur oder im Bereich leicht erhöhter Temperaturen bis beispielsweise 40 bis 45°C fließfähige Verbindungen. Der für die Verwirklichung des erfindungsgemäßen Arbeitsprinzips wesentliche Migrationsschritt wird bei Einsatz solcher Komponenten ebenso erleichtert wie die Immobilisierung der zur Wanderung befähigten Zusatzkomponenten in den Außenbereichen des ausgeformten Polyolefinteiles.

In der Raumstruktur ihres Kohlenwasserstoffrestes können diese internen Additive (I) sowohl geradkettig, als auch verzweigt sein und/oder eine cyclische Struktur aufweisen. Das Vorliegen hinreichender olefinischer ungesättigter Elemente ermöglicht auch die permanente Einbindung geradkettiger Additive (I) in die Polyolefinoberfläche beziehungsweise Außenfläche. Durch stark verzweigte und/oder cyclische Strukturen des Kohlenwasserstoffrestes kann eine zusätzliche Behinderung des Migrationseffektes insbesondere im Bereich der obersten Materialschichten des Polyolefins ausgelöst werden, die auch über physikalische Effekte die Immobilisierung der hier betroffenen Additive im Außenflächenbereich des Polyolefin-basierten Formteiles sicherstellt. Einzelheiten hierzu werden nachfolgend noch gegeben.

Als Substituenten erhöhter Polarität kommen grundsätzlich die zahlreichen funktionellen Gruppen in Betracht, die sich insbesondere durch einen Gehalt an Heteroatomen und dabei wiederum bevorzugt durch einen Gehalt an O, N und/oder Halogen auszeichnen. Lediglich beispielhaft seien hier Reste aus den Klassen Carboxyl-, Hydroxyl-, Amino-, Oxazolin-, Epoxid- und/oder Isocyanat- und/oder daraus abgeleitete Derivate benannt. In die Gruppe solcher Derivate fallen beispielsweise Estergruppen, Ethergruppen, Amidgruppen/Alkanolamin- und/oder Alkanolamidgruppierungen.

Als Additiv (I) können individuell ausgewählte bestimmte Zusatzstoffe der hier dargestellten Art, aber auch Abmischungen einer Mehrzahl von entsprechenden Hilfsstoffen, eingesetzt werden. Durch geeignete Auswahl der haftvermittelnden Substituenten mit erhöhter Polarität an den jeweils zugesetzten Hilfsstoffen dieser Additivklasse können in vorbestimmbarer Weise die

am Fertigprodukt einstellbaren Haftfestigkeiten beeinflußt werden. Wertstoffgemische der hier betroffenen Art sind aber auch entsprechende Stoffgemische, die sich bezüglich ihrer funktionellen Gruppe einer bestimmten Unterkasse zuordnen lassen - beispielsweise also Carboxylgruppen als haftvermittelnde Substituenten erhöhter Polarität aufweisen - dabei aber in ihrem Kohlenwasserstoffmolekül unterschiedliche Grundstrukturen aufweisen. Entsprechende Stoffmischungen fallen bekanntlich besonders dann an, wenn Stoffmischungen der hier betroffenen Art auf Naturstoffbasis eingesetzt werden. So können beispielsweise olefinisch ungesättigte Fettsäuregemische pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs beziehungsweise daraus abgeleitete Derivate wertvolle Zusatzstoffe von der Art der Additive (I) im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre sein.

In dem Fachmann an sich bekannter Weise sind je nach den hier vorgegebenen Gruppen erhöhter Polarität unterschiedliche Verbesserungen der Haftfestigkeit bei der nachfolgenden Verklebung und/oder Beschichtung zu erwarten. Auf das einschlägige Fachwissen kann insoweit verwiesen werden. Besondere Bedeutung kommt hier aber auch der folgenden Variationsmöglichkeit im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre zu:

Beschichtungsmassen, wie Lacke oder Klebstoffe, können das Prinzip rein physikalischer Trocknung verwirklichen. Sehr häufig werden sie jedoch als Reaktivmassen eingesetzt, die durch in-situ-Abreaktion zur Molekülvergrößerung und damit zur Aushärtung führen. So sind beispielsweise auf dem Gebiet der Klebstoffe Polyurethan-basierte Mehrkomponentenkleber oder Epoxidkleber bekannte, hochfeste Bindungen ausbildende Arbeitsmittel. Durch geeignete Wahl der erfindungsgemäß an der Polyolefinoberfläche verfestigten funktionellen Gruppen erhöhter Polarität kann mindestens partiell eine zusätzlich Abreaktion dieses Anteiles der Additive (I) mit korrespondierenden Reaktivbestandteilen der aufgebrachten Beschichtungsmassen beziehungsweise Klebstoffe stattfinden. Hieraus ist verständlich, daß Carboxylgruppen und/oder Hydroxylgruppen als Bestandteil der erfindungsgemäß definierten Additive (I) besondere Bedeutung zukommen kann.

Eine weitere Variationsmöglichkeit in der Ausgestaltung der erfindungsgemäß definierten internen Additive (I) liegt in der Anzahl der funktionellen Substituenten erhöhter Polarität am jeweiligen Kohlenwasserstoffgrundgerüst. Schon 1 Substituent erhöhter Polarität kann - insbe-

sondere nach Abstimmung der Art und Menge zur Verfügung gestellter funktioneller Gruppen - zu der angestrebten permanenten und gleichzeitig hochintensiven Steigerung der Haftfestigkeit führen. Es hat sich darüber hinaus aber gezeigt, daß das Vorliegen einer Mehrzahl solcher Substituenten erhöhter Polarität im jeweiligen Molekül des Additivs (I) ein wichtiges zusätzliches Merkmal zur Steigerung der Haftfestigkeit sein kann. Lediglich beispielhaft sei hier etwa verwiesen auf die Klasse der sogenannten Dimerfettsäuren, die bekanntlich durch Dimerisierung von mehrfach ethylenisch ungesättigten Fettsäuren durch Diels-Alder-Kondensation ein Kohlenwasserstoffgrundgerüst komplexer und verzweigter Struktur ausbilden, das hinreichende olefinische Doppelbindungen zur reaktiven Verfestigung in der Polyolefinoberfläche und gleichzeitig 2 Carboxylgruppen pro Moleküleinheit verbindet. Dialkanolamine mit wenigstens anteilsweise olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffresten oder Dialkanolamide ungesättigter Fettsäuren sind hochwirksame Haftfestigkeitsverbesserer im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre. Insbesondere gilt das für die entsprechenden Diethanol-Derivate. Zu dieser Klasse gehören beispielsweise Ölsäurediethanolamid und Linolsäurediethanolamid. Ausdrücklich einbezogen sind in diesem Zusammenhang dem Fachmann bekannte technische Produkte einschließlich der darin üblicherweise auftretenden Nebenkomponenten. Beispiele hierfür sind „Comperlan OD“ (technisches Ölsäurediethanolamid) und „Comperlan F“ (technisches Linolsäurediethanolamid), beides bekannte Handelsprodukte der Anmelderin. Aber auch Verbindungen von der Art der Sorbitanmonoester mit insbesondere ethylenisch ungesättigten Fettsäuren führen zu optimierten Ergebnissen im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns. Diese hier konkret genannten Verbindungen sind lediglich Beispiele für den Aufbau besonders wirkungsvoller interner Additive (I), aufgrund deren unter Einsatz des allgemeinen Fachwissens entsprechend wirkungsvolle Additive in großer Breite ausgewählt und im erfindungsgemäßen Sinne zum Einsatz gebracht werden können.

Die Auswahl und Bestimmung der haftvermittelnden Additive (I) nach Molekülgröße und Beschaffenheit der verschiedenen funktionellen Anteile des Moleküls betrifft einen ersten Bereich der erfindungsgemäßen Lehre. Bestimmt wird hierdurch die Migrations- beziehungsweise Wanderungsfähigkeit des auch homogen in die Polyolefinmasse eingearbeiteten Hilfsstoffes nach einer Ausbildung des jeweiligen Formteiles, beispielsweise durch Extrusionsverfahren. Für die Verwirklichung der erfindungsgemäßen Lehre ist der im nachfolgenden geschilderte

weitere Komplex von Bestimmungselementen wichtig. Hier handelt es sich um die Immobilisierung der im Oberflächenbereich des Kunststoffs angereicherten Additive (I) durch chemische - und dabei bevorzugt katalytisch induzierte und/oder unterstützte - Abreaktion reaktiver Molekülbestandteile der Kohlenwasserstoffreste der Additive (I) unter Molekülvergrößerung und/oder um die Fixierung wenigstens eines Anteiles dieser Additive durch eine physikalische Hemmung der weiterführenden Migration. Zunächst sei im einzelnen auf die Variante der reaktiven Immobilisierung des zunächst migrationsfähigen Additivmoleküls eingegangen.

Die Fähigkeit zur Migration in der formgestalteten Polyolefinmasse wird substantiell durch die Molekülgröße des Additivs beeinflußt. Bei ansteigendem individuellen (absoluten) Molekulargewicht tritt - in Abhängigkeit von zusätzlichen physikalischen Parametern - eine zunehmende Behinderung der Migration statt, die bei Erreichen einer hinreichenden Größe des Moleküls zu seiner Immobilisierung am vorgegebenen Ort führt, auch wenn grundsätzlich die Tendenz zum weiterführenden Auswandern erhalten bleibt. Hiervon macht die erfindungsgemäße Lehre Gebrauch. Die haftvermittelnden Additive (I) werden zunächst mit einer Molekülgröße in Abmischung mit dem Polyoleinfeststoff eingesetzt, die die vorbestimmbare Migration in die Außenbereiche des Polymermaterials sicherstellt. In der hier besprochenen Ausführungsform wird jetzt aber eine chemische Abreaktion der wandernden Additive in diesem Oberflächengrenzbereich ausgelöst beziehungsweise durch Mitverwendung geeigneter Hilfsmittel sichergestellt. Hier gilt ja doch das folgende: Luftsauerstoff ist nicht nur an der Außenfläche des Kunststoffes vorhanden, auch die für die erfindungsgemäße Lehre wesentlichen Kunststoffbereiche in unmittelbarer Nähe zur Außenfläche nehmen gewisse Mengen an Luftsauerstoff durch Diffusion auf. In an sich bekannter Weise kann damit ein olefinisch hinreichend ungesättigtes Additivmolekül zur oxidativ ausgelösten Abreaktion unter Molekülvergrößerung gebracht werden. Durch geeignete Abstimmung der hier zu berücksichtigenden Parameter im Sinne des allgemeinen Fachwissens gelingt damit die Verwirklichung der erfindungsgemäßen Zielvorstellung, die zunächst migrationsfähigen Haftvermittlermoleküle in diesem Außenbereich des Kunststoffteiles derart unter Molekülvergrößerung zu immobilisieren, daß hinreichende und vorbestimmbare Anteile funktioneller Gruppen erhöhter Polarität dem von außen erfolgenden Auftrag von Beschichtungsmassen und/oder Klebstoffen zur Verfügung stehen, die zugehörigen Kohlenwasserstoffreste dieser Additivmoleküle aber noch unmittelbar oder mittelbar über weitere

Additivmoleküle in inniger Abmischung mit dem Polyolefinmolekül verbleiben. Das so aufgebaute Oligo- beziehungsweise Polymolekül des haftvermittelnden Zusatzstoffes kann damit die ihm zugeordnete Funktion der permanenten Haftverbesserung bei gleichzeitig optimierter Anhebung der Haftverbesserung verwirklichen.

Die hier als ein Beispiel der erfindungsgemäßen Lehre dargestellte Abfolge des Prozesses im Sinne der Erfindung kann im Konkreten in unterschiedlichsten Formen verwirklicht werden. Wiederum beispielhaft seien hier einzelne konkrete technische Verwirklichungen beschrieben:

Die insbesondere in Gegenwart von Sauerstoff zur Abreaktion befähigten internen Haftvermittler werden zusammen mit Katalysatoren in das Polyolefin-basierte Kunststoffmaterial eingearbeitet, die eine reaktive Vernetzung im Kunststoffoberflächenbereich fördern. Hier können also wenigstens anteilsweise olefinisch ungesättigte Additive (I) zusammen mit Katalysatoren, beispielsweise auf Basis von Übergangsmetall-Salzen, zum Einsatz kommen. Die katalytische Aushärtung von olefinisch ungesättigten organischen Komponenten vergleichsweise niederen Molekulargewichts unter Einsatz solcher Übergangsmetall-Salze ist dem Fachmann beispielsweise aus der Technik der Lack- und Anstrichmittel bekannt. Die hier katalytisch aktiven Übergangsmetall-Salze werden in der Fachsprache üblicherweise auch als Sikkative bezeichnet. Geeignete Sikkative sind etwa Salze aus der Gruppe Co, Zr, Fe, Pb, Mn, Ni, Cr, V und/oder Ce. Schon äußerst geringe Konzentrationen solcher Übergangsmetall-Salze, die beispielsweise im untersten ppm-Bereich oder auch deutlich tiefer liegen, haben ausgeprägte katalytische Wirkung zur Beschleunigung der Aushärtung olefinisch ungesättigter Komponenten durch oxidative Abreaktion unter Einfluß von Luftsauerstoff bei gleichzeitiger Molekülvergrößerung. Die erfindungsgemäße Lehre setzt dieses Wissen dem Grundsatz nach ein, gleichzeitig wird damit aber auch dem Fachmann die Optimierung im jeweils gegebenen konkreten Einzelfall ermöglicht, die ihm das angestrebte Ziel der Permanenz und der wertmäßigen Optimierung der Haftverbesserung sicherstellt, ohne grundlegende Änderungen der Wertstoffeigenschaften des Polyolefin-basierten Grundkörpers auszulösen. Hier gelten die folgenden zusätzlichen Erwägungen:

Jüngere Arbeiten der einschlägigen Fachwelt beschäftigen sich mit der Aufgabenstellung, die durch natürliche Abbauprozesse nicht oder nur sehr schwer abzubauenden Polymermaterialien

auf Basis von Polyolefinen, insbesondere Polyethylen und/oder Polypropylen, durch Zusatz von ausgewählten Additiven einem erleichterten Abbau unter Umweltbedingungen zugänglich zu machen. Interessant kann das beispielsweise für Agrarfolien sein. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf die PCT-Veröffentlichung WO 93/12 171. Beschrieben ist hier thermoplastische Polymerverbindungen der auch erfindungsgemäß betroffenen Art dadurch unter den Bedingungen der Kompostierung bei einer relativen Feuchte von wenigstens 80% und einer Temperatur von 60°C innerhalb eines Zeitraumes von 14 Tagen zum versprödeten Material abbaubar zu machen, daß in das hochmolekulare Polymere sogenannte auto-oxidative Komponenten zusammen mit vorbestimmten Mengen ausgewählter Übergangsmetalle eingearbeitet werden. Als auto-oxidative Komponenten eignen sich nach den Angaben dieser Druckschriften insbesondere ungesättigte Fettsäuren und deren Ester, die in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf Gesamtgemisch - zugesetzt werden sollen. Als Katalysatoren zur Auslösung der Oxidation werden die Salze ausgewählter Übergangsmetalle nämlich Salze von Kobalt, Mangan, Kupfer, Cer, Vanadium und Eisen in Mengen von 5 bis 500 ppm des Übergangsmetalls gleichzeitig eingesetzt. Zur Stabilisierung der Polyolefin-basierten Masse während ihres Gebrauchszeitraumes wird zusätzlich vorgeschlagen Antioxidantien mit zu verwenden. Die Druckschrift gibt dabei unter Bezugnahme auf einschlägigen Stand der Technik an, daß diese neuesten Untersuchungen gezeigt hätten, daß nur unter Einhaltung der hier wiedergegebenen Übergangsmetallkatalysatoren nach Art und Menge die angestrebte Abbaubarkeit des Polyolefinmaterials sichergestellt werden kann.

Die erfindungsgemäße Lehre differenziert sich von diesem Fachwissen des Standes der Technik wie folgt: Ziel der erfindungsgemäßen Lehre ist nicht die potentielle Abbaubarkeit von Polyolefin-basierten Formteilen und/oder Folien zu schaffen oder zu verändern. Erfindungsgemäß soll vielmehr die Polyolefinstruktur in ihrem Grundgefüge soweit nur möglich unverändert bleiben. Zielvorstellung der Erfindung ist vielmehr die Verbesserung der Haftfestigkeit auf den Oberflächen dieses Polyolefin-basierten Materials, d.h. die Veränderung eines wichtigen Parameters, der in der zuletzt zitierten Druckschrift des Standes der Technik überhaupt nicht angeprochen ist. Der erfindungsgemäßen Lehre liegt dabei die Erkenntnis zugrunde, daß durch Fixierung der zunächst mittels Migration in den Außenbereich des jeweiligen Polyolefin-basierten Formteiles abgewanderten Haftvermittler diese Zielvorstellung erfüllt werden kann.

Werden dabei Arbeitsmittel im Sinne der Offenbarung der PCT WO 93/12 171 im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre mitverwendet, so kann durch Einschränkung der Menge des mitverwendeten Sikkativs auf Basis der hier betroffenen Übergangsmetalle sichergestellt werden, daß ein oxidativer Gesamtabbau des Polyolefins im Sinne der Lehre dieser Druckschrift in erfindungsgemäß ausgestalteten Mehrkomponentengemischen nicht auftritt. Im Beispielsteil wird gezeigt, daß beim Einsatz von Sikkativgehalten deutlich unterhalb 5 ppm die erfindungsgemäß angestrebte Fixierung der in den Außenbereich migrierten Haftvermittler ausgelöst wird. Dabei kann der Sikkativgehalt um mehrere Größenordnungen unter die Untergrenze der hier abgehandelten Druckschrift des Standes der Technik von 5 ppm abgesenkt werden, ohne eine substantielle Einschränkung der angestrebten Haftverbesserung auszulösen. Zusätzlich und unabhängig davon gelten darüberhinaus die folgenden Sachverhalte:

Die für die erfindungsgemäße Lehre zuvor definierten Sikkative auf Übergangsmetallbasis sind breiter definiert als die gezielt eingeschränkte Gruppe von Übergangsmetallen gemäß der Lehre der hier diskutierten Druckschrift. Diese Druckschrift sagt weiterhin aus, daß als auto-oxidative Komponente nur Monocarbonsäuren und deren Abkömmlinge geeignet sind. Für die erfindungsgemäße Lehre sind Additive (I) besonders geeignet, die entweder am Molekül eine Mehrzahl entsprechender funktioneller Gruppen erhöhte Polarität aufweist und/oder ganz andere Struktur beziehungsweise Beschaffenheit haben. Das technische Handeln im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre ist insbesondere aber nicht auf die Anwendung von Sikkativen im Sinne der hier sich überlappenden Übergangsmetall-Verbindungen eingeschränkt. Zur Fixierung der migrationsfähigen Haftvermittler von der Art der Additive (I) können Arbeitsbedingungen und insbesondere Initiatoren beziehungsweise Katalysatoren eingesetzt werden, die vollständig frei von Übergangsmetallen beziehungsweise ihren Verbindungen der hier zur Diskussion stehenden Art sind.

Aber auch bei der Mitverwendung von Sikkativen der zuvor zitierten Art auf Basis von Verbindungen der Übergangsmetalle eröffnet - wie dargestellt - die erfindungsgemäße Lehre den Weg zur Sicherstellung der angestrebten verbesserten Haftfestigkeit, ohne gleichzeitig das polymere Grundmaterial in seinen Werkstoffparametern zu gefährden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden dabei die Sikkative in Kombination mit solchen Additiven (I) eingesetzt, die ausgewählt sind aus der Klasse der Diethanolamide ungesättigter Fettsäuren. Wie bereits

ausgeführt werden die Diethanolamide vorzugsweise als technische Ware eingesetzt. Geeignete Sikkative für den erfindungsgemäßen Einsatz können hier beispielsweise organische Verbindungen und insbesondere entsprechende Carbonsäuresalze der jeweiligen Übergangsmetalle sein. Hierbei können die Carbonsäuren zusätzlich auch noch so ausgewählt sein, daß sie ihrerseits aufgrund ihrer Molekularstruktur zum haftvermittelnden internen Additiv werden. Unter Berücksichtigung der extrem geringen benötigten Mengen an Sikkativ ist das allerdings lediglich eine Variante. Besonders brauchbare Sikkative finden sich hier auch in den Klassen vergleichsweise niederer gesättigter Fettsäuren mit beispielsweise 6 bis 12 C-Atomen im Fettsäuremolekül. Dabei können diese Sikkativ-Fettsäuren insbesondere auch geradkettig ausgebildet sein.

Während in der bisher dargestellten konkreten Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Lehre die gewünschtenfalls katalytisch gesteuerte Autoxidation der zur Migration befähigten Additive (I) unter gleichzeitiger Molekülvergrößerung im Bereich der Kunststoffoberfläche der entscheidende Immobilisierungsschritt ist, erschließt die erfindungsgemäße Lehre jedoch weitere Möglichkeiten zur Verwirklichung des angegebenen Prinzips. So können neben oder anstelle der bisher konkret genannten Sikkative andere Katalysatorsysteme mitverwendet werden, die ihrerseits der Migration in die Außenbereiche des Polyolefin-basierten Kunststoffteiles unterliegen und dort bei Zutritt von Luftsauerstoff und/oder durch Einsatz zusätzlicher Arbeitshilfen die molekülvergrößernde Abreaktion olefinisch ungesättigter interner Additive (I) auslösen beziehungsweise sicherstellen. So kann beispielsweise in an sich bekannter Weise durch Energieeintrag mittels geeignet ausgewählter energiereicher Bestrahlung die molekülvergrößernde Abreaktion ausgelöst werden. Hierfür geeignete Katalysatoren sind im Stand der Technik bekannt. Sie sind nicht an die Mitverwendung von Übergangsmetallen der zuvor beschriebenen Sikkativklasse gebunden. Auf diese Weise kann das erfindungsgemäße Arbeitsergebnis eingestellt werden, ohne metallische Komponenten mitverwenden zu müssen.

In diesem Zusammenhang sei auf eine weitere mögliche Abwandlung der erfindungsgemäßen Lehre eingegangen: Für eine potentielle Abreaktion der Additive (I) im Bereich der Kunststoffoberfläche sind neben den bisher genannten olefinischen Doppelbindungen auch andere Bausteine des Additivmoleküls grundsätzlich geeignet. So ist bekannt, daß verzweigte Kohlenwasserstoffreste zu Bausteinen im Molekül führen können, die sich ebenfalls katalytisch zu einer

Abreaktion unter gleichzeitiger Molekülvergrößerung eignen. Insbesondere kommen hier tert.-C-Atome in der Molekülstruktur in Betracht. In der hier angesprochenen Abwandlung der erfindungsgemäßen Lehre wird von dieser dem Fachmann bekannten Gesetzmäßigkeit Gebrauch gemacht. Auch hier wird ein jetzt beispielsweise aliphatisch gesättigtes Additivmolekül zunächst der Migration im ausgeformten Polyolefinmaterial ausgesetzt. Im Außenbereich des Formteiles findet dann die Molekülvergrößerung durch Abreaktion der hier genannten funktionalen Elemente des Additivmoleküles - vorzugsweise wieder unter dem Einfluß entsprechend ausgewählter katalytisch aktiver Zusatzstoffe und/oder zusätzliche Energiezufuhr durch beispielsweise Strahlenbehandlung - statt. Die erfindungsgemäße Lehre unterscheidet sich auch hier aber gleichwohl von der an sich bekannten Beeinflussung der Polyolefinoberfläche beispielsweise im Sinne einer Corona- oder Plasma-Behandlung. Das erfindungsgemäße Arbeitsprinzip stellt die angestrebten hohen Haftfestigkeiten auch schon ohne Einsatz solcher zusätzlicher Vorbehandlungsschritte sicher. Eine Kombination des erfindungsgemäßen Arbeitsprinzips mit vorbekannten Maßnahmen zur Erhöhung der Haftfestigkeit ist aber natürlich nicht ausgeschlossen und fällt in den Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre.

In einer wichtigen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre werden die migrationsfähigen Haftvermittler vom Typ der Additive (I) zusammen mit einer weiteren Additiv-Komponente eingesetzt, die im nachfolgenden als "Additiv (II)" bezeichnet wird. Bei dieser Stoffklasse handelt es sich um olefinisch ungesättigte Gruppen enthaltende Verbindungen höheren Molekulargewichts und dementsprechend eingeschränkter Beweglichkeit im Polyolefin-basierten Kunststoff. Bevorzugt können hier entsprechende Oligomer- beziehungsweise Polymerkomponenten mit Molekulargewichten bis zu etwa 1 Mio. D sein, wobei die Untergrenze des Molekulargewichts solange frei wählbar ist, als eine hinreichende Migrationshemmung im fertigen Polyolefinformteil vorliegt. Geeignete Untergrenzen für das Molekulargewicht dieser Additive (II) liegen beispielsweise bei Werten von => 10.000 D, insbesondere bei entsprechenden Werten => 50.000 bis 75.000 D und zweckmäßigerweise bei Werten von wenigstens 100.000 D. Auch hier gilt, daß durch Strukturparameter, beispielsweise eine komplexe Raumstruktur dieses Additivs (II), zusätzlich Einfluß auf die mögliche Beweglichkeit dieses Hilfsstoffes im verfestigten Polyolefinformteil genommen werden kann.

Die Zusatzstoffe dieser Additivklasse (II) werden bevorzugt ebenso wenigstens weitgehend homogen in dem Polyolefin-Polymeren verteilt, wie die anderen bisher geschilderten Zusatzstoffe. In dem nachfolgenden Migrationsschritt bleibt diese Additivkomponente (II) im wesentlichen aber in ihrer räumlichen Verteilung und Zuordnung unverändert. Bei der nachfolgenden Fixierung der Additivkomponente(n) (I) ist jetzt die zusätzliche Möglichkeit der Anbindung der Additivkomponente(n) (I) an die Additivkomponente(n) (II) gegeben. Es leuchtet ein, daß hierdurch die erfindungsgemäß angestrebte Fixierung der haftvermittelnden Additivkomponente(n) (I) positiv beeinflußt werden kann.

Als Additiv (II) eignen sich grundsätzlich Oligomer- beziehungsweise Polymerkomponenten eines hinreichenden Molekulargewichts, sofern sie in ihrer Molekülstruktur reaktive ethylenische Doppelbindungen für eine potentielle Anbindung der Additivkomponente(n) (I) anbieten. Lediglich beispielhaft seien ungesättigte Alkydharze benannt, die bevorzugt eine Öllänge von 20 bis 70% aufweisen. Weitere Beispiele sind Butadienderivate, Isoprenderivate, allylhaltige Polymere ungesättigte Polyester auf Basis polyfunktioneller Carbonsäuren und/oder Poly(meth)acrylate mit Resten ungesättigter Fettalkohole.

Für einen solchen gemeinsamen Einsatz der Additive (I) und (II) können Mengenverhältnisse der jeweiligen Komponenten (Additiv (I) : Additiv (II)) im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 3 bevorzugt sein, insbesondere sind hier Mengenverhältnisse innerhalb des Bereichs von 8 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt. In den wichtigen Ausführungsformen wird also in der Regel das Additiv (II) in untergeordneter oder höchstens in gleicher Menge vorliegen wie das Additiv (I). Die Stoffgemische aus den hier angegebenen Additiven werden dabei dem Polyolefin-basierten Kunststoff in der Regel in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis höchstens etwa 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von wenigstens 0,5 bis 1 oder 3 Gew.-% zugesetzt - Gew.-% jeweils bezogen auf Polyolefin-basierten Kunststoff.

Unter Berücksichtigung der zuvor geschilderten Ausführungsform, in der Sikkative als zusätzliche katalytische Hilfe zur Immobilisierung der migrationsfähigen Additive (I) mitverwendet werden, sind Stoffgemische aus den hier betroffenen Additivtypen und dem Sikkativ bevorzugt, die - Gew.-% jetzt bezogen auf das Additiv-Gemisch - die einzelnen Komponenten in den folgenden Mengenverhältnissen aufweisen:

Additiv I: 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 99 Gew.-%

Additiv II: 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 50 Gew.-%

Sikkativ: 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 12 Gew.-%

Wie aus diesen Zahlenwerten ersichtlich kommt im Regelfall den erfindungsgemäß definierten Additiven (I) die mengenmäßig übergeordnete Bedeutung zu. Die gegebenenfalls als Hilfsstoffe mitverwendeten nicht oder praktisch nicht migrationsfähigen Additive (II) werden bei der Einarbeitung in die Polyolefin-basierte Kunststoffmasse darin möglichst homogen verteilt. Sie liegen dann auch in den für die Immobilisierung der migrationsbefähigten Additivkomponenten (I) wichtigen Bereichen nahe der Oberfläche vor. Aufgrund ihrer olefinisch ungesättigten Elemente sind sie zur Abreaktion mit den Additiven (I) befähigt. Bevorzugt sind hier Jodzahlen für die erfindungsgemäß definierten Additive (II) im Bereich von etwa 50 bis 150, insbesondere im Bereich von etwa 70 bis 130.

Die in den bevorzugten Ausführungsformen mitverwendeten Sikkative und/oder sonstigen Katalysatoren beziehungsweise Initiatoren zur Einbindung und Immobilisierung der Additive (I) können in den vergleichsweise sehr geringen Mengen mitverwendet werden, wie es dem fachmännischen Wissen zur katalytischen Induzierung solcher Reaktionen entspricht. Wie bereits angegeben hat sich gezeigt, daß die Mitverwendung von beispielsweise Sikkativen auf Basis der Übergangsmetalle schon deutlich unterhalb des ppm-Bereichs zur wirkungsvollen Immobilisierung der Additive (I) im dafür vorgesehenen Bereich der obersten Schichten des festen Kunststoffmaterials führt.

Zur Beschaffenheit der im jeweiligen Einzelfall einzusetzenden Additive (I) beziehungsweise Additivgemische dieser Art gilt noch das folgende: Die Migrationsgeschwindigkeit dieser Wertstoffe wird sehr stark durch ihre Molekülstruktur bestimmt. Geradkettige oder nur beschränkt verzweigte Kohlenwasserstoffreste beispielsweise des bevorzugten Bereichs von etwa C₁₂ bis C₃₆ und insbesondere des Bereichs von etwa C₁₂ bis C₂₄ wandern vergleichsweise schnell, so daß die Ausbildung optimaler Haftfestigkeitswerte schon in vergleichsweise kurzer Frist einstellbar ist. Hier können beispielsweise maximale Haftfestigkeitswerte schon im Zeitbereich von etwa 1 bis 3 Tagen bestimmt werden.

Werden dagegen Additive beziehungsweise Additivgemische (I) vergleichsweise komplexerer und/oder größerer Molekülstruktur - beispielsweise mit bis zu 45 oder 50 C-Atomen im individuellen Molekül - eingesetzt, dann läßt sich die sehr viel langsamere Migration solcher Haftvermittler daran feststellen, daß die einstellbaren und zu bestimmenden Haftfestigkeitswerte über einen beträchtlichen Zeitraum von beispielsweise 2 bis 3 Wochen ansteigen und erst danach im wesentlichen konstant bleiben. Hier tritt ganz offensichtlich eine vergleichsweise langsame Anreicherung der haftvermittelnden Gruppen erhöhter Polarität auf der Außenfläche der Polyolefin-Formteile statt, die dann bei der nachfolgenden Beschichtung in Interaktion mit dem Lack und/oder dem Klebstoff treten können. Ein charakteristisches Beispiel für ein solches vergleichsweise langsam migrierendes Additiv (I) sind die überwiegend auf Abietinsäure basierenden Balsamharze (indonesisches Baumharz). Zahlenmäßige Angaben hierzu finden sich im nachfolgenden Beispielteil. Die aufgrund der Molekülstruktur der jeweils eingesetzten Additive (I) zu erwartende Wanderungsgeschwindigkeit kann auch einer der Faktoren sein, der die im jeweiligen Einzelfall einzusetzende Menge dieser Additive (I) mitbestimmt. Untergrenzen für die Menge dieser Zusätze des Additivs (I) zum Polyolefin liegen bei etwa 0,01 Gew.-% und insbesondere bei etwa 0,1 Gew.-%. In der Regel wird es zweckmäßig sein wenigstens etwa 0,2 bis 0,8 Gew.-% - Gew.-% jeweils hier bezogen auf das Gewicht des oleophilen Polyolefins - zu verwenden. Optimierte Haftfestigkeitswerte für die jeweils im Einzelfall eingesetzten Vertreter dieser Stoffklasse zum Additiv (I) werden in der Regel im Bereich von etwa 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere im Bereich bis etwa 3 Gew.-% eingestellt. Dabei kann aber die Mitverwendung auch größerer Mengen dieser Additivkomponenten (I) - beispielsweise bis etwa 10 Gew.-% - sinnvoll sein.

Wie bereits angesprochen wird begreiflicherweise die einzustellende optimale Haftfestigkeit durch die chemische Natur und die mögliche Interaktion der Substituenten erhöhter Polarität und gegebenenfalls Reaktivität am Additiv (I) mitbestimmt. Durch die jeweils zu erwartenden Beanspruchungen im Fertigprodukt an die Bindungsfestigkeit zwischen dem Polyolefin und dem aufgetragenen Fremdmaterial wird hier die Auswahl der im Einzelfall einzusetzenden Additive (I) mitbestimmt. In der Regel lassen sich erfahrungsgemäß Haftfestigkeitswerte - bestimmt als Zugscher-Festigkeit nach der im Beispielteil angegebenen Standardmethode - von wenigstens etwa 1 N/mm² und bevorzugt von wenigstens 1,2 N/mm², einstellen. Es kann wei-

terhin bevorzugt sein hier Haftfestigkeitswerte von wenigstens 1,5 bis 1,8 N/mm² einzustellen, wobei für stark beanspruchte Kombinationsmaterialien Haftfestigkeitswerte von wenigstens etwa 2,0 N/mm² bevorzugt und erfindungsgemäß durch geeignete Auswahl der haftvermittelnden Additive jederzeit eingestellt werden können.

Das Zahlenmaterial des Beispielteils zeigt, daß der erfindungsgemäß vorgesehenen Immobilisierung der Additivkomponenten (I) im geschilderten Sinne für die Dauerhaftigkeit der Bindewirkung entscheidende Bedeutung zukommt. Gesättigte Carbonsäuren, beispielsweise von der Art der Stearinsäure oder der noch besser wirksamen entsprechenden geradkettigen Carbonsäuren mit etwas kürzeren Kohlenwasserstoffresten im Molekül, können zwar kurzfristig zu guten Haftfestigkeitswerten führen, bei der Lagerung derart ausgerüsteter Polyoleinfeststoffe sinkt dann aber die einstellbare Haftfestigkeit kontinuierlich ab. Ganz anders sieht es bei den im erfindungsgemäßen Sinne im Grenzflächenbereich immobilisierten Haftvermittlern (I) aus. Hier werden einmal eingestellte optimierte Haftfestigkeitswerte über lange Zeiträume erhalten oder steigen sogar noch eher bei weiterführender Lagerung an.

Die Kombination der erfindungsgemäßen Ausbildung erhöhter Haftfestigkeitswerte mit an sich bekannten Technologien zur Verbesserung der Haftfestigkeit auf Polyolefinoberflächen fällt in den Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre. So können sowohl mechanische wie chemische und/oder physikalische Oberflächenbehandlungen der Polyolefinaußenfläche mit den erfindungsgemäß ausgebildeten Modifizierungen der Haftfestigkeit verbunden werden. Erforderlich ist das allerdings in aller Regel nicht.

Die Einarbeitung der internen Haftvermittler und der gegebenenfalls mitverwendeten Sikkative beziehungsweise Initiatoren in das Polyolefin-basierte oleophile Feststoffmaterial kann nach an sich bekannten Technologien erfolgen. So wird es in der Regel zweckmäßig sein, eine Vorkonfektionierung der Additive mit begrenzten Mengen des Polyolefins zu vergleichsweise höher konzentrierten Stoffmischungen vorzunehmen, die beispielsweise in Granulatform ausgebildet sein können. Diese werden dann bei der Raumform schaffenden Verarbeitung der jeweiligen Polyolefine beziehungsweise Polyolefingemische eingearbeitet, wobei hier eine möglichst homogene Einarbeitung zweckmäßig ist. Mitverwendete Initiatoren, Sikkative und dergleichen

können entsprechend in getrennter Form vorkonfektioniert und bei der abschließenden Aufmischung der Fertigprodukte zugegeben werden.

Als oleophiles Polyolefin-Basismaterial eignen sich die zahlreichen heute bekannten Polymer- und Copolymerarten auf Polyethylen- beziehungsweise Polypropylen-Basis, wie sie beispielsweise in dem eingangs zitierten druckschriftlichen Stand der Technik referiert sind. Auch Abmischungen reiner Polyolefine mit Copolymeren sind grundsätzlich geeignet, so lange die Migrationsfähigkeit der Additive (I) im Sinne der erfindungsgemäßen Erfahrung erhalten bleibt und damit ihre Anreicherung im Bereich der Feststoffoberflächen sichergestellt ist. Für die erfindungsgemäße Lehre besonders geeignete Polymertypen sind in der nachfolgenden Zusammenstellung aufgezählt:

Poly(ethylene) wie HDPE (high density polyethylene), LDPE (low density polyethylene), LLDPE (linear low density polyethylene), MDPE (medium density polyethylene), UHMPE (ultra high molecular polyethylene), VPE (vernetztes Polyethylen), HPPE (high pressure polyethylene); Poly(styrol); Poly(methylstyrol); Poly(oxymethylen); Metallocen-katalysierte Cycloolefin-Copolymere wie Norbornen-Ethylen-Copolymere; Copolymere, die zu mindestens 80 % Ethylen und/oder Styrol enthalten und zu weniger als 20 % Monomere wie Vinylacetat, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Acrylsäure, Acrylnitril, Vinylchlorid. Beispiele solcher Polymeren sind: Poly(ethylen-co-ethylacrylat), Poly(ethylen-co-vinylacetat), Poly(ethylen-co-vinylchlorid), Poly(styrol-co-acrylnitril). Geeignet sind weiterhin Pfropfcopolymere sowie Polymerblends, das heißt, Mischungen von Polymeren, in denen unter anderem die vorgenannten Polymere enthalten sind, beispielsweise Polymerblends auf Basis von Polyethylen.

B e i s p i e l e

In den nachfolgenden, tabellarisch zusammengefaßten Beispielen werden

- standardisiert hergestellte Materialproben
- jeweils standardisierten Beschichtungen (Verklebung beziehungsweise Lackierung) unterworfen, und die so hergestellten Testmaterialien
- in standardisierten Testverfahren ausgewertet.

Im einzelnen gilt dabei

(A) Eingesetzte Materialien:

- In allen Versuchen wird als hochmolekulares Polyolefin ein entsprechendes Polyethylen vom LDPE-Typ eingesetzt (Handelsprodukt "Lupolen H 1800" der Firma BASF)

Die im jeweils betroffenen Beispiel mitverwendeten Hilfsstoffe - vergleichsweise niedermolekulare Mischungskomponenten im Sinne der Additive (I), höhermolekulare Mischungskomponenten im Sinne der Additive (II) und/oder Sikkative sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe - sind in der tabellarischen Zusammenfassung jedem individuellen Beispiel nach Art und Menge zugeordnet und angegeben. Im einzelnen gilt dabei das folgende:

- Additive mit beschränktem Molekulargewicht, insbesondere Additive (I) gemäß der Erfindung, sind im jeweils betroffenen Beispiel entweder durch ihren Handelsnamen oder durch chemische Identifizierung gekennzeichnet. Soweit in der tabellarischen Zusammenstellung hier Handelsnamen - zum Beispiel "Edenor SbO₅" - angegeben sind, wird auf die sachlichen Erläuterungen zur chemischen Beschaffenheit der mitverwendeten Zusatzstoffe in dem "Anhang zu den Beispielen" verwiesen, der der tabellarischen Zusammenfassung der Beispiel nachgeordnet ist.
- Auch die vergleichsweise höhermolekularen Zusatzstoffe im Sinne der Additive (II) sind in der tabellarischen Zusammenfassung mittels ihrer Handelsbezeichnungen - zum Beispiel "Alkydal F681" - beziehungsweise durch Hinweis auf die im Anhang im einzelnen beschriebenen Harztypen gemäß "Versuch 1" und gemäß "Versuch 2" gekennzeichnet. Alle

zur chemischen Identifizierung notwendigen Angaben finden sich in dem zuvor erwähnten "Anhang zu den Beispielen".

- Als katalytisch aktive Komponente zur Fixierung der migrationsfähigen Zusatzstoffe vom Typ der Additive (I) wird in den Beispielen - soweit eingesetzt - fast durchgängig eine als "Sikkativ" bezeichnete Mischung aus einem Kobalt-, Zirkon- und Blei-Octoat in Toluol mit einem Metallgehalt von 1,04 Gew.-% Co, 2,48 Gew.-% Zr und 9,93 Gew.-% Pb eingesetzt.

Soweit in einzelnen Beispielen andere Härterkomponenten Verwendung finden, ist das im einzelnen angegeben.

- Die zur Ausbildung der jeweiligen Verklebungen eingesetzten Reaktivklebstoffe auf Polyurethanbasis (Makroplast) beziehungsweise Epoxidbasis (Stabilit Ultra) sind in der tabellarischen Zusammenfassung mit diesen Handelsbezeichnungen angegeben. Nähere Sachangaben finden sich wiederum in dem "Anhang zu den Beispielen".

Entsprechendes gilt für die in den Lackierversuchen eingesetzten Lacke (Lack I und Lack II), deren Zusammensetzung wiederum im "Anhang zu den Beispielen" aufgelistet ist.

(B) Die Herstellung der auszutestenden Materialproben

wird dabei wie folgt vorgenommen:

- Die Herstellung der in den Beispielen tabellarisch zusammengefaßten Stoffmischungen erfolgt durch deren Verarbeitung in einem Doppelschneckenextruder vom Typ "Brabender Plasticorder PL 2000" mit einem Schneckendurchmesser von 41,8 mm und einer Schneckenlänge von 7D. In den Heizzonen werden dabei die folgenden Temperaturen eingestellt: Heizzone I: 220°C, Heizzone II: 230°C, Heizzone III: 240°C und Breitbanddüse: 250°C. Die Maße der Düse betragen 50 x 0,5 mm, so daß ein Band von ca. 45 mm Breite und 0,5 mm Dicke ausgebildet wird. Für alle im einzelnen vorgenommenen Untersuchungen werden diese Bänder zugrundegelegt.

- Die Verklebung gemäß Standardbedingung wird wie folgt vorgenommen:
Die 2-Komponenten-Klebstoffe werden in Einweg-Aluminiumschalen angerührt und direkt verarbeitet. Die aus der Extrusion erhaltenen PE-Bänder werden dabei auf einer Fläche von $25 \times 25 \text{ mm} = 625 \text{ mm}^2$ zwischen zwei Holzspateln verklebt, so daß zwei Klebeflächen zwischen den Fügeteilen Holz und PE resultieren. Die benutzten Holzspateln sind durch die folgenden Abmessungen gekennzeichnet: Länge 10 cm, Breite 2,5 cm, Dicke 0,2 cm.
- Die Lackierung mit den in den Beispielen angegebenen Lacken wird ebenfalls auf den zuvor geschilderten PE-Bändern in an sich bekannter Weise vorgenommen.

(C) Die Austestung der verklebten beziehungsweise lackierten Materialproben wird gemäß den folgenden allgemein gültigen Angaben vorgenommen:

- Bestimmung der Klebkraft im Zugscher-Versuch (analog DIN 53 263) gemäß den nachfolgenden Standardbedingungen:
Zugscher-Versuch: Die Zugscher-Versuche werden mit einer Zwick-Universalprüfmaschine durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt 15 mm/min. Die in den Beispielstabellen angegebenen und den jeweiligen Stoffmischungen zugeordneten Werte sind dabei Durchschnittswerte aus jeweils 5 Einzelmessungen. Bestimmt wird dabei die jeweils gemessene Kraft beim Bruch (in N/mm²).
- Zur Austestung der Lackhaftung wird in die luftgetrocknete Lackschicht der jeweiligen Materialprobe mit einem Messer ein Gitter mit $5 \times 5 = 25$ Quadraten von 1 x 1 mm Kantenlänge eingeritzt. Auf dieses Gitter wird dann jeweils ein Stück Tesafilm geklebt, mit dem Fingernagel fest angedrückt und dann schnell abgezogen. Als Ergebnis wird festgehalten, wieviele der 25 quadratischen Lacksegmente auf der Polyolefinoberfläche haften bleiben. Je höher diese Zahl ist um so besser ist Haftung der Lackschicht auf der Polyethylenoberfläche.

In den nachfolgenden Zusammenfassungen der jeweiligen Beispiele sind neben den eingemischten Hilfsstoffen ("Mischung") und ihrer jeweils eingesetzten Menge in (g) die Anzahl der Tage angegeben, die zwischen Extrusion des Polyethylen-basierten Bandes und der Verklebung im angegebenen Standardverfahren verstrichen sind. Eine in diesem Zwischenzeitraum gegebenen-

falls zusätzlich angewendete Extraktionsbehandlung des extrudierten Bandes ist im jeweiligen Einzelfall beschrieben. Die letzte Spalte des Beispiels gibt dann den Zahlenwert der im zuvor angegebenen Standardtest ermittelten Haftfestigkeitswerte bei der Verklebung mit dem Polyurethan-basierten Klebstoff "Makroplast" an.

In einer ersten Versuchsserie werden unter den angegebenen Standardbedingungen Blindwerte der Haftfestigkeit ermittelt, wobei die in der nachfolgenden Tabelle identifizierten Polyethylen-basierten Materialproben den jeweiligen Ermittlungen zugrundegelegt worden sind.

Blindwerte:

Material	Kleber	Makroplast Fmax (N/mm ²)
Polyethylen (Lupolen H 1800)	Makroplast (PU-Kleber)	0,27
Polyethylen (coronabehandelt)	Makroplast (PU-Kleber)	3,48
Polyethylen (Lupolen H 1800) mit Chromschwefelsäure gebeizt	Makroplast (PU-Kleber)	2,35
Holz/Holz	Makroplast (PU-Kleber)	3,96 (reiner Kohäsionsbruch)

Tabelle

Nr.	Mischung	Menge (g)	Verklebt x Tage nach der Ex- trusion	Makroplast Fmax (N/mm ²)
1	Edenor SbO5 Sikkativ	9 0,19	1	3,32
2	Edenor SbO5 Sikkativ	9,0 0,38	1 7 (davon 1 Tag mit CH ₂ Cl ₂ ex- trahiert 31(davon 1 Tag mit CH ₂ Cl ₂ ex- trahiert) 31(davon 3 Tage mit CH ₂ Cl ₂ extrahiert)	3,23 2,74 3,34 2,88
3	Edenor FTi Sikkativ	9,0 0,38	1 16	2,46 3,75
4	Edenor UKD 6010 Sikkativ	9,0 0,5	1	2,79
5	Indonesisches Baum- harz Sikkativ	9,0 0,27	1 14 55	1,06 1,45 2,55
6	Indonesisches Baum- harz Edenor Sb05 Sikkativ	6,3 2,7 0,19	2 50 63	1,13 2,10 2,09
7	Indonesisches Baum- harz Edenor Sb05 Sikkativ	3,6 5,9 0,11	5 11 52	1,25 1,44 2,07
8	Indonesisches Baum- harz Edenor Sb05 Sikkativ	2,7 6,3 0,08	6 48	1,53 2,02
9	Dimerfettsäure Sikkativ	9,0 0,38	3	2,69

Die Beispiele 1 bis 4 zeigen den Einsatz vergleichsweise rasch migrierender Additive (I) im erfindungsgemäßen Sinne mit unterschiedlichem Gehalt an ethylenisch ungesättigten Anteilen (siehe Anhang). Die Beispiele 5 bis 8 verwenden das vergleichsweise langsam migrierende indonesische Baumharz auf Basis von Abietinsäure als Additiv (I) oder Anteil eines Gemisches mit dem vergleichsweise schneller migrierenden Additiv auf Basis der ungesättigten Fettsäure. Im Beispiel 9 wird als Additiv (I) die C₃₆-Dimerfettsäure (JZ = 136) eingesetzt, die sich durch zwei polare Substituenten am oleophilen Kohlenwasserstoffrest kennzeichnet. Trotz des vergleichsweise großen Kohlenwasserstoffmoleküls wird ein hoher Wert der Bindungsfestigkeit bestimmt.

Die nachfolgenden Beispiele 10 bis 16 belegen das für die erfindungsgemäße Lehre charakteristische Element, daß schon äußerst geringe Spuren des Sikkatives zu einer hochwirksamen Verfestigung des Additivs (I) führen.

Nr.	Mischung	Menge (g)	Verklebt x Tage nach der Extrusion	Makroplast Fmax (N/mm ²)
10	Edenor SbO ₅ Sikkativ	9,0 0,25	1	2,62
11	Edenor SbO ₅ Sikkativ	9,0 0,1	1	2,56
12	Edenor SbO ₅ Sikkativ	9,0 0,01	1	2,63
13	Edenor SbO ₅ Sikkativ	9,0 0,005	1	2,45
14	Edenor SbO ₅ Sikkativ	9,0 0,001	1	3,06
15	Edenor SbO ₅ Sikkativ	9,0 0,0005	1	2,33
16	Edenor SbO ₅ Sikkativ	9,0 0,0002	1	2,86

Die nachfolgenden Beispiele 17 bis 24 setzen als Zusatzstoffe im erfindungsgemäßen Sinne Abmischungen von Additiven (I) zusammen mit Additiven (II) ein. Dabei werden einerseits die

Abmischungsverhältnisse variiert, zum anderen die jeweils eingesetzten Typen des Additivs (II). Bezuglich des Additivs (I) wird ein schnell migrierender Typ (Handelsprodukt Edenor SbO5) mit einem vergleichsweise langsam migrierenden Typ (Indonesisches Baumharz) verglichen.

Nr.	Mischung	Menge (g)	Verklebt x Tage nach der Extrusion	Makroplast Fmax (N/mm ²)
17	Alkydal F681 (50%ig) Edenor SbO5 Sikkativ	12,6 2,7 0,19	2 12 13 28 35	2,10 2,03 2,36 2,09 2,20
18	Alkydal F681 (50%ig) Edenor SbO5 Sikkativ	6,7 2,7 0,1	2 35	1,97 2,23
19	Alkydal F681 (50%ig) Edenor SbO5 Sikkativ	7,2 5,4 0,11	35	2,36
20	Alkydal F681 (75%ig) Edenor SbO5 Sikkativ	3,6 6,3 0,19	4	2,63
21	Alkydal F681 (50%ig) Indonesisches Baumharz Sikkativ	9,0 4,5 0,14	7	0,73
22	Alkydal F681 (50%ig) Indonesisches Baumharz	6,3 5,4 0,08	1	0,85

	Sikkativ			
23	Harz Versuch 1 Edenor SbO ₅ Sikkativ	2,7 6,3 0,19	1 11 (davon 3 Tage in CH ₂ Cl ₂ extrahiert)	2,91 2,92
24	Harz Versuch 1 Edenor SbO ₅ Sikkativ	6,3 2,7 0,19	4	0,51
25	Alkydal R35 Edenor SbO ₅ Sikkativ Dehydral NRC	8,25 4,1 0,15 0,03	1	0,98
26	Alkydal R35 Edenor SbO ₅ Sikkativ Dehydral NRC	6,0 5,4 0,108 0,02	1	1,55

In einer nachfolgenden Versuchsgruppe 27/28 wird auf den Einsatz des migrationsfähigen Additivs (I) im Polyethylen verzichtet, es werden ausschließlich migrationsgehinderte Additive vom Typ (II) zugesetzt. Die ermittelten Haftfestigkeitswerte sind mit dem eingangs angegebenen Blindwert für das reine Polyethylen nahezu identisch.

Nr.	Mischung	Menge (g)	Verklebt x Tage nach der Extrusion	Makroplast Fmax (N/mm ²)
27	Alkydal F681 (50%ig) Sikkativ	9,5 0,29	2 36	0,23 0,32
28	Alkydal R35 Sikkativ	15,0 0,27	7	0,31

Die nachfolgenden Versuche 29 bis 36 modifizieren an einem vorgegebenen Wertstoffgemisch (gut migrationsfähiges und vergleichsweise hoch ungesättigtes Additiv (I)) die Zusatzmenge dieses Additivs und zeigen die Abhängigkeit der einstellbaren Festigkeitswerte. Erst bei sehr

niederen Gehalten des Additivs (I) im Polyethylen tritt ein merklicher Abfall der Festigkeitswerte auf.

Nr.	Mischung	Menge (g)	Verklebt x Tage nach der Extrusion	Makroplast Fmax (N/mm ²)
29	Edenor SbO ₅ Sikkativ	30,0 0,38	1 10	2,80 2,86
30	Edenor SbO ₅ Sikkativ	15,0 0,38	1 10 15 (2 Tage bei 55°C)	2,44 2,92 2,43
31	Edenor SbO ₅ Sikkativ	6,0 0,38	1 10	2,66 3,17
32	Edenor SbO ₅ Sikkativ	3,0 0,38	1 10	2,19 2,16
33	Edenor SbO ₅ Sikkativ	1,2 0,38	1 10	1,75 2,84
34	Edenor SbO ₅ Sikkativ	0,5 0,38	1	1,77
35	Edenor SbO ₅ Sikkativ	0,1 0,38	1	1,18
36	Edenor SbO ₅ Sikkativ	0,01 0,38	1	0,67

Die nachfolgende Zusammenfassung der Versuche 37 bis 43 zeigt die Ermittlung von Haftfestigkeitswerten in Abwesenheit des Sikkativs, wobei hier einerseits stark oder auch weniger stark migrationsfähige Additive (I) eingesetzt werden, die im Sinne der erfindungsgemäßen Definition in dem Oberflächenbereich des Polyethylenmaterials permanent fixierbar sind, während andererseits zum Vergleich gesättigte Carbonsäuren vom Typ der Stearinsäure, der Isostearinsäure und der Caprinsäure als Additive zugesetzt werden. Hier ist begreiflicherweise eine oxidative Einbindung des Zusatzstoffes nicht möglich.

In der tabellarischen Zusammenfassung sind dabei weiterhin die Zahlenwerte der Haftfestigkeit in Abhängigkeit von der Zeitspanne dargestellt, die zwischen der Herstellung des Polyethylen-basierten Kunststoffbandes und seiner Verklebung gemäß den zuvor definierten Standardbedingungen verstrichen ist.

Nr.	Mischung	Menge (g)	Verklebt x Tage nach der Extrusion	Makr plast Fmax (N/mm ²)
37	Edenor SbO ₅	9,0	1 6 21 25 (3 Tage in CH ₂ Cl ₂ extrahiert) 26 40	1,82 2,21 2,78 2,73 2,96 2,68
38	Indonesisches Baumharz	9,0	8 11 67	0,33 0,40 0,56
39	Dimerfettsäure	9,45	3	2,68
40	Stearinsäure	9,0	1 2 7 20	1,26 0,90 0,86 0,63
41	Isostearinsäure	6,0	1 7 19	1,82 1,33 1,19
42	Isostearinsäure	15,0	1 7 7 (2 Tage bei 55°C) 19	2,44 2,13 1,89 1,93
43	Caprinsäure (C10)	9,0	1 3 7 21	2,28 1,83 1,59 1,40

Auffallend ist der starke Verlust der zu erreichenden Haftfestigkeitswerte mit fortschreitender Zeitspanne zwischen Herstellung des Kunststoffbasierten Bandes und seiner Verklebung unter Standardbedingungen bei den gesättigten Fettsäuren als Additiv (I).

Vergleichbare Ergebnisse werden bei Zusatz voll gesättigter hochmigrationsfähiger Additive vom Typ der Caprinsäure und Isostearinsäure auch in Gegenwart beziehungsweise bei Mitwendung des Sikkativs erhalten, siehe hierzu die nachfolgenden Versuche 44 bis 49.

Nr.	Mischung	Menge (g)	Verklebt x Tage nach der Extrusion	Makroplast Fmax (N/mm ²)
44	Caprinsäure Sikkativ	9,0 0,38	3 15	1,75 0,99
45	Isostearinsäure Sikkativ	1,2 0,38	1 7 19	1,12 0,92 0,72
46	Isostearinsäure Sikkativ	3,0 0,38	1 7 19	1,46 1,06 0,83
47	Isostearinsäure Sikkativ	6,0 0,38	1 7 19	1,95 1,30 0,99
48	Isostearinsäure Sikkativ	9,0 0,38	1 15	2,36 1,42
49	Isostearinsäure Sikkativ	15,0 0,38	1 7 19	2,28 1,68 1,62

Weitere Variationen der erfindungsgemäßen Lehre geben die nachfolgenden Versuche 50 bis 52. In Beispiel 50 wird eine Carbonsäure-Methylestergruppierung als haftvermittelnde funktionelle Gruppe angeboten. Die einstellbaren Haftfestigkeitswerte sind zwar im Vergleich mit der Carboxylgruppe schwächer, gleichwohl gegenüber dem Blindwert deutlich angehoben.

Die Beispiele 51 und 52 setzen anstelle des zuvor definierten "Sikkativs" ein Kobalt (vergleiche den untenstehenden „Versuch 3“) beziehungsweise Eisensalz einer Ethercarbonsäure ein.

Nr.	Mischung	Menge (g)	Verklebt x Tage nach der Extrusion	Makroplast Fmax (N/mm ²)
50	Edenor MeTi05 Sikkativ	9,0 0,38	1 10	0,53 0,93

51	Ethercarbonsäure, Co-Salz aus Versuch 3	1,8	5 25 (davon 3 Tage mit CH ₂ Cl ₂ extrahiert) 45	2,42 1,95 2,00
52	Ethercarbonsäure, Fe- Salz aus Versuch 3	1,8	1	1,87

Die nachfolgende tabellarische Zusammenfassung der Versuche 53 bis 63 zeigt das Ergebnis eines Vergleiches verschiedener funktioneller Gruppen in dem Additiv (I) für die Haftung auf Polyethylen. Dargestellt sind hier einerseits die Ergebnisse aus der Verklebung unter Einsatz eines Epoxidklebers (Stabilit Ultra) sowie bei der Verklebung unter Einsatz des zuvor benutzten Polyurethanklebers (Makroplast).

Vergleich verschiedener funktioneller Gruppen für die Haftung auf PE

Nr.	9 g Substanz auf 600 g Polyethylen	Epoxidverklebung (Stabilit Ultra) ohne Sikaktiv (N/mm ²)	Epoxidverklebung (Stabilit Ultra) + 0,38 g Sikaktiv/600 g Polyethylen (N/mm ²)	PU-Verklebung (Makroplast) ohne Sikaktiv (N/mm ²)	PU-Verklebung (Makroplast) + 0,38 g Sikaktiv/600 g Polyethylen (N/mm ²)	PU-Verklebung (Makroplast)
53	Sojaalkyloxazolin	0,88	1,04	0,54	2,26	
54	Stearinsäureamid	0,74	0,56	0,91	0,71	
55	Erucaäureamid	-	1,05	0,31	1,53	
56	Ölsäureamid	0,68	1,76	0,26	1,69	
57	HD Ocenol 150/170	1,38	1,49	0,40	1,31	
58	Glycerimmonooleat	0,63	2,01	0,31	1,53	
59	Sorbitanmonooleat	0,63	3,54	0,32	2,72	
60	Edonor Sb05	-	1,35	1,82	3,3	
61	Edenor Meti05	-	-	0,2	0,53	
62	C ₁₆ -Alketyl-BSA	-	-	0,35	0,37	
63	Ölsäurediethanolamid	3,32	2,52	2,41	2,26	

Untersuchungen zur Lackhaftung

In einer Reihe weiterer Untersuchungen wird die Haftfestigkeit von Lackschichten auf der Oberfläche von unbehandeltem Polyethylen, von lediglich Sikkativ enthaltendem Polyethylen und von Polyethylenabmischungen untersucht, die im erfindungsgemäßen Sinne modifiziert worden sind. Im einzelnen wird hier vorgegangen wie es zuvor zu Beginn des Beispielteils unter Abschnitt (C) im einzelnen dargestellt ist (Gitterschnitt mit 25 Quadraten von 1 x 1 mm Kantenlänge).

Es werden die zwei Lacktypen I (Polyurethan-basiert) und II (Acrylharz/Polyurethan-basiert) eingesetzt. Einzelheiten hierzu finden sich nachfolgend in dem Anhang zu den Beispielen.

Die nachfolgende Tabelle faßt die jeweils eingesetzten Materialien und die bei der Lackierung erhaltenen Ergebnisse zusammen. Der Lackauftrag erfolgte hier in allen Fällen ca. 1 Woche nach Herstellung des jeweils betroffenen Polyethylen-basierten Mehrstoffgemisches, die regelmäßige Bestimmung der Haftfestigkeit stichprobenartig ausgesuchter Materialien zeigt auch nach einer Lagerung von 6 Wochen bei 60°C keine Verschlechterung der zahlenmäßig angegebenen Lackhaftung.

Mischung	Menge in 600 g PE (g)	Lack I verbliebene mm ² Quadrate (Mehrfachmessung)	Lack II verbliebene mm ² Quadrate (Mehrfachmessung)
reines Polyethylen (Lupolen H1800)		0 0	0 0
Sikkativ	0,19	0 0 0	0
Edenor SbO ₅	9,0	25 25	25 25
Edenor SbO ₅ Sikkativ	9,0 0,19	23 2 22	25 25
Edenor SbO ₅ Sikkativ	9,0 0,38	25 25 24	25 25 25
Edenor SbO ₅ Sikkativ	9,0 1,0	25 25 25	25 25

Edenor SbO5 Sikkativ	1,2 0,38	n.b.	25 24 25
Edenor SbO5 Sikkativ	9,0 0,005	n.b.	25 25 25
Indonesisches Baumharz Sikkativ	9,0 0,27	n.b.	25 25 25
Indonesisches Baumharz Edenor SbO5 Sikkativ	5,9 3,6 0,19	25 25 25	25 25
Alkydal F681 (50%ig) Edenor SbO5 Sikkativ	12,6 2,7 0,19	n.b.	25 25

Anhang zu den Beispielen:**Chemikalien-Identifizierung**

Wie zu Beginn des Beispielteils angegeben, werden im nachfolgenden Anhang weiterführende Angaben zur chemischen Beschaffenheit einzelner im Rahmen dieser Beispiele eingesetzten Additive (I), Additive (II), der Klebstoffe sowie der Lacke I und II zusammengefaßt.

Einzelne Chemikalien:

Dehydryl NRC: Antihautmittel (Handelsprodukt der Anmelderin)

Ölsäurediethanolamid: technisches Produkt („Comperlan OD“, Handelsprodukt der Anmelderin); eingesetzt in Beispiel 63

HD-Ocenol 150/170: ungesättigter Fetalkohol mit einer Jodzahl im Bereich von 150 bis 170 (Handelsprodukt der Anmelderin).

Zu Additiv (I):

Edenor SbO5: Polyungesättigte C₁₈-Fettsäure mit einer Jodzahl von 135 bis 145

Edenor UKD 6010: Hochungesättigte C₁₈-Fettsäure mit einer Jodzahl von 140 bis 148
(Gehalt an C18"konjugierten Fettsäuren 58 bis 62 Gew.-%)

Edenor FTi: C₁₄₋₁₈-Fettsäuren mit einer Jodzahl von 48 bis 54 (C₁₈' 40 Gew.-%)

Edenor Ti05: überwiegend ungesättigte Fettsäuren des C_{16/18}-Bereichs mit einer Jodzahl von 89 bis 97

Edenor MeTi05: Methylester überwiegend ungesättigter Fettsäuren des C_{16/18}-Bereichs mit Jodzahlen von 89-97

Alle hier aufgeführten Edenor-Fettsäuretypen sind Handelsprodukte der Anmelderin, die unter dem angegebenen geschützten Handelsnamen in der einschlägigen Fachliteratur beschrieben sind.

Zu Additiv (II):

Alkydal F681: Handelsprodukt der Fa. Bayer, langöliges Alkydharz, das beispielsweise als Malerlack Verwendung findet und 66% trocknende pflanzliche Fettsäuren enthält, Säurezahl >20

Alkydal R35: Handelsprodukt der Fa. Bayer, Universalharz für Industriegrundierungen und Decklacke auf Basis eines kurz-öligen Alkydharzes mit einem Gehalt von ca. 32% Rhizinusöl, Säurezahl 18 bis 25

Additiv (II) gemäß "Versuch 1":

Bei einer Reaktionstemperatur von 135°C wird zu 650 g Hexanol eine Mischung aus 343 g Methylacrylat 208 g Styrol und 8,1 g Dicumylperoxid langsam zugetropft (7 h). Anschließend werden 650 g HD Ocenol 150/170 zugegeben. Das Hexanol wird abdestilliert. Bei 180°C werden dann 3,4 g eines zinnorganischen Katalysators (Handelsprodukt "Swedcat 5" der Fa. Swedstab) zugegeben. Bei 180°C wird Methanol abgeschieden. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Methanol mehr abgeschieden wird. Es wird ein bei Raumtemperatur hochviskoses Harz erhalten. Ausbeute 1.129,6 g, OHZ = 7,7; SZ = 0,5; VZ = 156; JZ = 94.

Additiv (II) gemäß "Versuch 2":

29,1 g Diethylenglykol, 22,4 g Maleinsäureanhydrid und 0,1 g p-Toluolsulfonsäureanhydrid werden vorgelegt und gerührt. Anschließend wird 3 x evakuiert und jeweils mit Stickstoff belüftet. Die Reaktionsmischung wird dann auf 140°C erhitzt. Nach 1 h Reaktionszeit wird die Temperatur auf 160°C gesteigert und solange Wasser abgeschieden bis die Säurezahl < 8 ist. Die Schmelzviskosität des erhaltenen Polyesters beträgt 120 bis 160 mPas (100°C, 2500s⁻¹), JZ 136.

Die zur Verklebung eingesetzten Reaktivklebstoffe:

Makroplast, Polyurethanskleber, (Handelsprodukt der Anmelderin), bestehend aus der Harzkomponente mit der Handelsbezeichnung UK 8109 und der Härterkomponente UK 5430 im Verhältnis 5 : 1; der Härter enthält Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat; Topfzeit ca. 1 Stunde

Stabilit Ultra, Epoxidkleber, (Handelsprodukt der Anmelderin), bestehend aus Epoxidharz (Metallon E2108) und Diaminhärter im Verhältnis 10 : 6, Topfzeit ca. 30 Minuten.

Die zur Oberflächenlackierung eingesetzten Lacke:**Lack I (Polyurethan-Lack):**

2,60 g eines trifunktionellen aromatischen Isocyanats (Desmodur L75 K)
1,55 g eines Polyols (Desmophen 800)
3,00 g Methylmethyleketon

Lack II (Kombinationslack auf Basis Polyurethan/Acrylharz):

5 g G-Cure 105P70 (Acrylic Polyol Resin)
1,17 g eines trifunktionellen aliphatischen Isocyanats (Desmodur N 100)
5,0 g Methylmethyleketon

Additiv (I) in Form des Co- bzw. Fe-Salzes einer ungesättigten Ethercarbonsäure gemäß „Versuch 3“:

231,4 g HD-Ocenol 150/170 x 10 EO-ethercarbonsäure werden mit 24,9 g Co-II-Acetatx4

H_2O (gelöst in 80 ml H_2O) in 150 ml Xylol unter Abscheidung von Wasser und Essigsäure umgesetzt. Es wird eine wasserlösliche Co-Seife erhalten. Die Fe-Seife wird entsprechend hergestellt. Die so hergestellten Additive wurden in den Beispielen 51 und 52 eingesetzt.

Die eingesetzte Ethercarbonsäure wurde in üblicher Weise wie folgt hergestellt: An den ungesättigten Fettalkohol HD-Ocenol 150/170 (Definition siehe oben) wurden 10 Mol Ethylenoxid angelagert. Das Addukt wurde mit NaOH in sein Na-Salz überführt und dann mit Chloressigsäure umgesetzt. Dabei fiel die Ethercarbonsäure an.

A n s p r ü c h e

1. Polyolefin-basierte Formteile und Folien, enthaltend haftvermittelnde interne Additive, die durch Migration (blooming-Effekt) an der Kunststoffoberfläche angereichert sind und in ihrer Molekülstruktur haftvermittelnde Substituenten erhöhter Polarität an einem oleophilen Kohlenwasserstoffrest aufweisen (Additiv I), dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein solcher Anteil dieser internen Additive über seine Kohlenwasserstoffreste im Bereich der Kunststoffoberfläche verfestigt und gegen weitere Migration immobilisiert vorliegt, daß permanent haftfeste Verklebungen und/oder Beschichtungen der Polyolefinoberfläche auch ohne deren zusätzliche Vorbehandlung ausgebildet werden können.
2. Formteile und Folien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als haftvermittelnde interne Additive (I) wenigstens anteilsweise olefinisch ungesättigte und bekannte haftvermittelnde Substituenten erhöhter Polarität aufweisende Kohlenwasserstoffverbindungen mit Molekulargewichten des Bereiches bis 5.000 D, vorzugsweise von 150 bis 3.000 D und insbesondere von 200 bis 1.000 D, in den Polyolefin-Kunststoff eingearbeitet enthalten, die - nach Anreicherung durch Migration - im Bereich der Kunststoffoberfläche chemisch und/oder physikalisch fixiert sind.
3. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Anteil der Additive (I) - bevorzugt der wenigstens überwiegende Anteil dieser Additive - im nicht-abreagierten Zustand Jodzahlen von wenigstens 10 aufweist.
4. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die oleophilen und wenigstens anteilsweise olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffreste der Additive (I) geradkettige, verzweigte und/oder cyclische Struktur aufweisen, wobei als Additiv (I) im Temperaturbereich bis 45°C und insbesondere bei Raumtemperatur fließfähige Komponenten bevorzugt sein können.

5. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive (I) als Substituenten erhöhter Polarität entsprechende Heteroatome - und dabei insbesondere O, N und/oder Halogen - enthaltende Gruppen aufweisen.
6. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Substituenten erhöhter Polarität Reste aus den Klassen Carboxyl-, Hydroxyl-, Amino-, Oxazolin-, Epoxid- und/oder Isocyanat- und/oder Reste daraus abgeleiteter Derivate, insbesondere Ester-, Ether-, Amid-, Alkanolamin- und/oder Alkanolamidgruppen vorliegen, wobei Additive (I) besonders bevorzugt sein können, die freie Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen aufweisen.
7. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß interne Additive (I) im Bereich der Kunststoffoberfläche fixiert sind, die wenigstens anteilsweise mehr als eine haftvermittelnde Gruppe erhöhter Polarität im Molekül aufweisen.
8. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Immobilisierung der im Oberflächenbereich des Kunststoffs angereicherten Additive (I) durch chemische - und dabei bevorzugt katalytisch induzierte und/oder unterstützte - Abreaktion reaktiver Molekülbestandteile des Kohlenwasserstoffrestes der Additive (I) unter Molekülvergrößerung und/oder durch physikalische Hemmung der weiterführenden Migration bewirkt wird.
9. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die internen Haftvermittler zusammen mit die reaktive Vernetzung beschleunigenden Initiatoren, zum Beispiel entsprechenden Katalysatoren, im Kunststoff eingesetzt worden sind, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform wenigstens anteilsweise olefinisch ungesättigte Additive (I) zusammen mit Katalysatoren auf Basis von Übergangsmetall-Salzen (Sikkativ) vorliegen.
10. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Sikkative Salze der Gruppe Co, Zr, Fe, Pb, Mn, Ni, Cr, V und/oder Ce vorliegen, wobei die Verwendung entsprechender organischer Salze und insbesondere die Verwendung von

Salzen solcher Carbonsäuren bevorzugt sein kann, die wenigstens anteilsweise auch ihrerseits haftvermittelnde interne Additive sein können.

11. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß beim Vorliegen von Sikkativen auf Basis von Übergangsmetallsalzen deren Menge derart eingeschränkt ist, daß ein substantieller Polyolefinabbau auch unter Einwirkung relativer Feuchte von wenigstens 80% bei 60°C für den Zeitraum von 14 Tagen nicht eintritt.
12. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Gehalt an Übergangsmetall wenigstens beim Vorliegen entsprechender Verbindungen des Co, Mn, Cu, Ce, V und/oder Fe bei Werten < 5 ppm, vorzugsweise < 1 ppm, liegt.
13. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß zusammen mit den Zusatzstoffen vom Typ Additiv (I) olefinisch ungesättigte Gruppen enthaltende Verbindungen höheren Molekulargewichts - bevorzugt mit Molekulargewichten bis 1 Mio. D und eingeschränkter Beweglichkeit im Polyolefin-basierten Kunststoff (Additiv II) vorliegen.
14. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Additiv (II) ungesättigte Alkydharze, bevorzugt mit einer Öllänge von 20 bis 70%, Butadienderivate, Isoprenderivate, allylhaltige Polymere, ungesättigte Polyester auf Basis polyfunktioneller Carbonsäuren und/oder Poly(meth)acrylate mit Resten ungesättigter Fettalkohole vorliegen, die bevorzugt Molekulargewichte => 10.000 D, insbesondere => 75.000 D, aufweisen.
15. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß beim gemeinsamen Einsatz der Additive (I) und (II) diese in Mengenverhältnissen (Additiv I : Additiv II) im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise von 8 : 1 bis 1 : 1, vorliegen.
16. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das haftvermittelnde Additiv(-Gemisch) dem Kunststoff in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%,

vorzugsweise in Mengen bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt bis 1 Gew.-% - 2 Gew.-% jeweils bezogen auf Polyolefin-basierten Kunststoff - zugesetzt worden ist.

17. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß Additivgemische im Kunststoff vorliegen, deren Komponenten in den folgenden Mengenbereichen eingesetzt worden sind (Gew.-% hier bezogen auf Additivgemisch):

Additiv I : 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 99 Gew.-%

Additiv II: 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-%

Sikkativ: 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 12 Gew.-%.

18. Formteile und Folien nach Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß als Additiv (I) mono- und polyolefinisch ungesättigte Carbonsäure-Gemische und/oder deren Derivate mit einem Gehalt von wenigstens 50% an polyolefinischer Struktur eingesetzt worden sind, wobei entsprechende Carbonsäuren und/oder Carbonsäurederivate mit wenigstens 12 C-Atomen im Molekül bevorzugt sind.
19. Verfahren zur Ausrüstung von festen Polyolefinoberflächen mit Substituenten erhöhter Polarität und gewünschtenfalls chemischer Reaktivität gegenüber korrespondierenden Reaktivgruppen zur Verbesserung der Haftung von Beschichtungsmaterialien, insbesondere Lacken und/oder Klebstoffen, auf der Polyolefinoberfläche unter Mitverwendung haftvermittelnder interner Additive im Polyolefin, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polyolefin zur formgebenden Verarbeitung migrationsfähige (blooming-Effekt) haftvermittelnde interne Additive (I) zumischt und diese nach ihrer Migration in den Oberflächenbereich dort in solchem Ausmaß immobilisiert, daß die Verbesserung der Haftfestigkeit nachträglich aufgebrachter Beschichtungen und/oder Verklebungen im wesentlichen zeitunabhängig gewährleistet ist.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens anteilsweise interne Haftvermittler einsetzt, die an einem Kohlenwasserstoff-basierten oleophilen Grundmolekül haftvermittelnde Gruppen erhöhter Polarität und in der Grundmolekül-

struktur olefinische Doppelbindungen aufweisen, die bei Zutritt von Luftsauerstoff und/oder in Gegenwart von Katalysatoren zur Abreaktion befähigt sind.

21. Verfahren nach Ansprüchen 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polyolefin zur formgebenden Verarbeitung migrationsfähige interne Haftvermittler zusetzt, die Jodzahlen von wenigstens 10, Molekulargewichte des Bereiches bis 5.000 D und als Substituenten erhöhter Polarität entsprechende Heteroatome - insbesondere O, N und/oder Halogen - enthaltende Gruppen aufweisen.
22. Verfahren nach Ansprüchen 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß man die Immobilisierung der internen Haftvermittler im Oberflächenbereich des ausgeformten Polyolefin-Materials durch deren oxidative Vernetzung unter Einwirkung des Luftsauerstoffs - insbesondere auch in den obersten Schichten des Kunststoffmaterials durch hier eindifundierten Luftsauerstoff - und/oder durch beispielsweise Strahlen-induzierte katalytische Aushärtung bewirkt.
23. Verfahren nach Ansprüchen 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich zu den internen Haftvermittlern des Typs Additiv (I) Katalysatoren für die reaktive Immobilisierung der Haftvermittler im Oberflächenbereich des ausgeformten Kunststoffes in die zu verformende Kunststoffmasse auf Polyolefinbasis einarbeitet.
24. Verfahren nach Ansprüchen 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß man die oxidative Vernetzung beschleunigende Katalysatoren - insbesondere auf Basis von Salzen der Übergangsmetalle (Sikkative) - in die Kunststoffmasse einarbeitet.
25. Verfahren nach Ansprüchen 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß als Sikkative auf Basis von Salzen der Übergangsmetalle entsprechende Verbindungen des Co, Zr, Fe, Pb, Mn, Ni, Cr, V und/oder Ce eingesetzt werden, wobei die Verwendung organischer Salze und dabei entsprechender Salze von Carbonsäuren bevorzugt sein kann, die wenigstens anteilsweise auch ihrerseits haftvermittelnde interne Additive (I) sind.
26. Verfahren nach Ansprüchen 19 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die zugesetzte Menge an Verbindungen der Übergangsmetalle und insbesondere an Verbindungen des

Co, Mn, Cu, Ce, V und/oder Fe derart begrenzt wird, daß der Gehalt an Übergangsmetall im Polyolefin bei Werten < 5 ppm, vorzugsweise bei Werten < 1 ppm, liegt.

27. Verfahren nach Ansprüchen 19 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß Additive (I) in das Polyolefin eingearbeitet werden, die im nicht-abreagierten Zustand wenigstens anteilsweise bei Raumtemperatur fließfähige Verbindungen sind.
28. Verfahren nach Ansprüchen 19 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens anteilsweise Additive (I) mit verzweigten Kohlenwasserstoffresten und/oder mehrfachen olefinischen Doppelbindungen im Molekül eingesetzt werden, wobei entsprechende Komponenten mit Jodzahlen von wenigstens 30, bevorzugt sein können.
29. Verfahren nach Ansprüchen 19 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß zusammen mit den Zusatzstoffen vom Typ Additiv (I) olefinisch ungesättigte Gruppen enthaltende Verbindungen höheren Molekulargewichtes - bevorzugt mit Molekulargewichten bis 1 Mio. D und bevorzugt => 10.000 D, insbesondere => 75.000 D - als Additiv (II) eingesetzt werden, die im Vergleich zum Additiv (I) im Polyolefin-basierten Kunststoff eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen und insbesondere auch ohne zusätzliche Vernetzungsreaktion immobilisiert vorliegen.
30. Verfahren nach Ansprüchen 19 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß als Additiv (II) ungesättigte Alkydharze, bevorzugt mit einer Öllänge von 20 bis 70%, Butadienderivate, ungesättigte Polyester auf Basis polyfunktioneller Carbonsäuren und/oder Poly(meth)acrylate mit Resten ungesättigter Fettalkohole zum Einsatz kommen.
31. Verfahren nach Ansprüchen 19 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß man das Additiv(-Gemisch) dem Polyolefin-basierten Kunststoff in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-% zusetzt, wobei Mengen von wenigstens 0,1 Gew.-% und insbesondere von wenigstens 0,5 Gew.-% bevorzugt sein können, während bevorzugte Obergrenzen des Additiv-Zusatzes bei 5 Gew.-% und insbesondere bei 3 Gew.-% liegen.
32. Abwandlung des Verfahrens nach Ansprüchen 19 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß als Additiv (I) wenigstens anteilsweise gesättigte und haftvermittelnde Substituenten der angegebenen Art enthaltende Kohlenwasserstoffverbindungen eingesetzt werden,

die zur Migration im ausgeformten Polymermaterial befähigt sind, verzweigte Kohlenwasserstoffreste im Molekül enthalten und hier bevorzugt zusätzlich durch das Vorliegen von tert.-C-Atomen gekennzeichnet sind.

33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß die gesättigten und tert.-C-enthaltenden Additive (I) zusammen mit Sikkativen der zuvor definierten Art und Menge eingesetzt werden.
34. Additiv-Gemisch für feste Kunststoffmassen auf Polyolefinbasis, insbesondere auf Basis Polyethylen und/oder Polypropylen, das als internes Additiv die Verklebbarkeit, Lakkierbarkeit oder allgemein die Haftung auf der Polyolefinoberfläche verbessert und die folgenden Komponenten enthält (Mengenangaben in Gew.-%, bezogen auf Additiv-Gemisch):

Additiv I in Mengen von 5 bis 100 Gew.-%

Additiv II in Mengen von 0 bis 80 Gew.-%

Sikkativ in Mengen von 0 bis 20 Gew.-%.

35. Verwendung des Kunststoff-Additivgemisches nach Anspruch 34 zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Reaktiv-Lacken und/oder Reaktiv-Klebstoffen auf Polyethylen- und/oder Polypropylen-basierten Formteilen auch ohne zusätzliche chemische und/oder physikalische Vorbehandlung der zu beschichtenden Kunststoffoberflächen.
36. Verwendung des Kunststoff-Additivgemisches nach Ansprüchen 34 und 35 zur Einstellung von Haftfestigkeiten der auf die Polyolefinoberfläche aufgetragenen Massen von wenigstens 1,2 N/mm², vorzugsweise von wenigstens 1,5 bis 1,8 N/mm² und insbesondere von wenigstens 2,0 N/mm², wobei weiterhin die Einstellung von Festigkeitswerten oberhalb des Adhäsionsbruches bevorzugt ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 96/04179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B05D3/10 C08J7/00 C08L23/02 C08L91/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B05D C08J C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 314 813 (MAXION) 18 April 1967 see claims; examples ---	1-14, 16-36
X	EP,A,0 338 393 (KIMBERLY CLARK CO) 25 October 1989 see claim 1 ---	1
A	GB,A,1 059 973 (UNION CARBIDE CORP.) 22 February 1967 see claims 1-23; example 28	1-14
X	see claim 30 ---	34
X	GB,A,1 183 763 (UNION CARBIDE CORP.) 11 March 1970 see page 8; examples B,C see page 2, line 55 - page 3, line 95 ---	1,34
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *B* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search 16 January 1997	Date of mailing of the international search report 10.02.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/EP 96/04179

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE,A,898 893 (NESTE OY) 30 May 1984 see claims 1,4,5; examples 48,49 ---	34
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 398 (C-538), 21 October 1988 & JP,A,63 141675 (SHOWA DENKO KK), 14 June 1988, see abstract -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/04179

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-3314813	18-04-67	NL-A-	302507	
EP-A-0338393	25-10-89	US-A- US-A- AU-B- AU-A- JP-A- US-A- US-A-	4920168 4923914 630346 3270489 2043268 5057262 5120888	24-04-90 08-05-90 29-10-92 19-10-89 13-02-90 15-10-91 09-06-92
GB-A-1059973		BE-A- FR-E- US-A-	636783 84652 3359154	19-07-65 19-12-67
GB-A-1183763	11-03-70	CH-A- DE-A- NL-A,B SE-B- US-A-	487255 1621372 6702406 348005 3556955	15-03-70 06-05-71 21-08-67 21-08-72 19-01-71
BE-A-898893	30-05-84	WO-A- CH-A- DE-C- DE-T- FR-A- GB-A,B NL-T- SE-B- SE-A-	8503511 667659 3490656 3490656 2559775 2162853 8420026 458928 8504544	15-08-85 31-10-88 20-04-89 20-02-86 23-08-85 12-02-86 02-12-85 22-05-89 02-10-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes des Aktenzeichen
PCT/EP 96/04179

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES			
IPK 6 B05D3/10 C08J7/00 C08L23/02 C08L91/00			
<p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK</p>			
B. RECHERCHIERTE GEBIETE			
Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)			
IPK 6 B05D C08J C08L C08K			
<p>Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</p>			
<p>Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)</p>			
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
X	US,A,3 314 813 (MAXION) 18.April 1967 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-14, 16-36	
X	EP,A,0 338 393 (KIMBERLY CLARK CO) 25.Oktober 1989 siehe Anspruch 1 ---	1	
A	GB,A,1 059 973 (UNION CARBIDE CORP.) 22.Februar 1967 siehe Ansprüche 1-23; Beispiel 28 siehe Anspruch 30 ---	1-14	
X	GB,A,1 183 763 (UNION CARBIDE CORP.) 11.März 1970 siehe Seite 8; Beispiele B,C siehe Seite 2, Zeile 55 - Seite 3, Zeile 95 ---	34	
X	---	1,34	
-/-			
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		* T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
1 Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
16.Januar 1997		10.02.97	
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schueler, D	

INTERNATIONAHLER RECHERCHENBERICHT

Internes	des Aktenzeichen
PCT/EP 96/04179	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BE,A,898 893 (NESTE OY) 30.Mai 1984 siehe Ansprüche 1,4,5; Beispiele 48,49 ---	34
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 398 (C-538), 21.Oktober 1988 & JP,A,63 141675 (SHOWA DENKO KK), 14.Juni 1988, siehe Zusammenfassung -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 96/04179

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3314813	18-04-67	NL-A- 302507	
EP-A-0338393	25-10-89	US-A- 4920168 US-A- 4923914 AU-B- 630346 AU-A- 3270489 JP-A- 2043268 US-A- 5057262 US-A- 5120888	24-04-90 08-05-90 29-10-92 19-10-89 13-02-90 15-10-91 09-06-92
GB-A-1059973		BE-A- 636783 FR-E- 84652 US-A- 3359154	19-07-65 19-12-67
GB-A-1183763	11-03-70	CH-A- 487255 DE-A- 1621372 NL-A,B 6702406 SE-B- 348005 US-A- 3556955	15-03-70 06-05-71 21-08-67 21-08-72 19-01-71
BE-A-898893	30-05-84	WO-A- 8503511 CH-A- 667659 DE-C- 3490656 DE-T- 3490656 FR-A- 2559775 GB-A,B 2162853 NL-T- 8420026 SE-B- 458928 SE-A- 8504544	15-08-85 31-10-88 20-04-89 20-02-86 23-08-85 12-02-86 02-12-85 22-05-89 02-10-85

Polyolefin Moldings and Films Having Permanently Improved Surface Properties

Molded workpieces of any three-dimensional form, including fibers and filaments, and films based on polyolefins, more particularly polyethylene and polypropylene, are used on a very wide scale in practice. An important problem area here is improving the surface properties of these structurally nonpolar hydrocarbon components. Thus, the inadequate adhesion of coatings, adhesives, printing inks and the like is a central problem which has remained unsolved for decades despite numerous attempts to find a solution.

A comprehensive account of the various proposals which have been made with a view to solving the stated problem can be found, for example, in EP 0 311 723. In the interests of simplicity, reference is hereby made to the disclosure of this document.

The concept of improving adhesion to hard polyolefin surfaces in reality encompasses an extremely broad range of very different technical requirements. This will immediately become clear from the following comparison: improving the adhesion of a printing ink to polyolefin films cannot be compared with improving the adhesive bonding to a rigid polyolefin molding of solid workpieces of metal or other plastics with no risk of adhesive failure when mechanical forces are applied to the bond. Of considerable practical significance moreover is the dependence on time of the adhesive strength established, the notion of dependence on time in turn encompassing two different parameters. The first concerns the time interval elapsing between production of the polyolefin-based molding and its subsequent coating or bonding. The second quality parameter concerns maintenance of the adhesiveness values initially established in the bonded workpiece or coated material over the duration of its practical use which, as well known,

can involve very long periods of time, for example of several years. What is required in practice for a number of applications of the technology under discussion here is the possibility of establishing high-strength bonds by coating and/or application of adhesives using standard auxiliaries up to and including resistance to adhesive failure with no dependence on time between production and finishing of the polyolefin-based molding on the one hand and its coating and/or bonding on the other hand, the strength values once established remaining intact for virtually indefinite periods.

The teaching according to the invention starts out from this objective. In addition, the invention seeks to create the possibility of not necessarily having to use past technical proposals for solving the problem discussed in the foregoing. Thus, it is known that the adhesive strength of polyolefin-based materials can be substantially increased by processing high molecular weight copolymers containing coupling polar groups in the polymer structure together with the nonpolar polyolefin and/or by imparting the permanent high polarity required to the nonpolar polyolefin by grafting on polar elements, cf. for example the disclosures of **DE 34 90 656, EP 0 467 178** and **JP 222 181**.

Numerous proposals from the prior art are also concerned with incorporating comparatively low molecular weight mixture components containing polar substituents in the polyolefin-based polymer. The proposals in question are mainly concerned with improving the adhesion of, above all, printing inks to polyolefin films, i.e. with fulfilling a relatively moderate technical requirement. The following documents are cited purely by way of example as representative of the extensive prior-art literature:

DE-OS 27 29 886, EP 0 402 100, US-PSS 3,396,138, 5,286,525 and **5,393,814** and **JA 0 54 331**. The cited documents are mainly concerned with improving the adhesive strength of polyolefin films with respect to the application of printing inks. The use of known surface treatments, more particularly corona or plasma pretreatment, is also prescribed.

DD-PS 50 947 is concerned in its introduction with proposals to incorporate low molecular weight additives containing polar substituents in polyolefin-based molding compositions. Reference is made here to the above-mentioned fact that, where low molecular weight internal additives such as these are incorporated, the corresponding polyolefin moldings show decreasing strength values and hence deteriorations in their mechanical properties after prolonged exposure to mechanical forces.

The reason for this unwanted development of the property spectrum of correspondingly finished materials lies in the known migration of low molecular weight components containing polar substituents in admixture with the polyolefin. Even if these low molecular weight additives are uniformly incorporated, the effect known as blooming-out occurs. During storage of the polymeric molding containing low molecular weight components or the corresponding film, the low molecular weight additives migrate outwards to the surfaces of the molding. Ultimately, even the hydrocarbon residues of the additives separate from their physical mixture with the polyolefin substance.

The additive then exists as a liquid or solid film on the polyolefin surface. This naturally has a critical influence on the increasing deterioration in the adhesion values in the corresponding composite material. For comparatively slight stressing, for example the printing of polyolefin films, the immediate result does not have to be technical uselessness, especially since other properties of the polyolefin surface, for example slip, can be improved by blooming out. As mentioned, however, this phenomenon of migration and blooming out is unacceptable for the establishment of high-strength bonds and/or coatings with foreign materials without any dependence on time.

The teaching of the invention as described in the following is based on this knowledge of the relevant expert only briefly documented in the foregoing. The problem addressed by the present invention was to utilize this technical effect of the migration of comparatively low molecular weight

components after their incorporation in a high molecular weight polyolefin-based polymer material and, by suitably modifying this process, to secure the required objective of a permanent improvement in adhesion to polyolefin surfaces compared with bonds and coatings involving standard auxiliaries, more particularly corresponding catalyzed resins or catalyzed lacquers. More particularly, the problem addressed by the invention was to establish high-strength bonds which would rule out unwanted adhesive failures and which would ensure that the adhesive joint could only be destroyed by cohesive failure or by combined cohesive/adhesive failure.

Subject of the Invention

In a first embodiment, therefore, the present invention relates to polyolefin-based moldings and films containing coupling internal additives which are concentrated on the plastic surface through migration (blooming) and which, in their molecular structure, contain coupling substituents of high polarity on an oleophilic hydrocarbon residue. These comparatively low molecular weight additives capable of migration are also referred to hereinafter as "additive (I)". The term "molding" is meant to be broadly interpreted and encompasses both corresponding rigid elements (for example sheets) and fibers and/or filaments or workpieces produced using them.

The teaching according to the invention in this embodiment is characterized in that at least such a percentage of these internal additives is fixed in the plastic surface and immobilized against further migration by its hydrocarbon residues that permanently adhesive layers and/or coatings can be applied to the polyolefin surface treated in accordance with the invention without any need for additional pretreatment thereof.

In another embodiment, the invention relates to a process for treating hard polyolefin surfaces having substituents of high polarity and, if desired, chemical reactivity to corresponding reactive groups for improving the

adhesion of coating materials, more particularly lacquers and/or adhesives, to the polyolefin surface using coupling internal additives in the polyolefin,

In this embodiment, the teaching according to the invention is characterized in that coupling internal additives (I) capable of migration, i.e. characterized by the blooming effect, are incorporated in the polyolefin for processing and, after at least partial migration to the surface, are immobilized there to such an extent that improvement of the adhesion of subsequently applied coatings and/or bonds is guaranteed largely independent of time. The notion of a guarantee with no dependence on time concerns both the time elapsing between production of the particular polyolefin-based molding and its subsequent coating with lacquers or adhesives and the period of use of the multicomponent product produced by lacquering or coating with adhesives.

Finally, the invention relates to additive mixtures for solid plastics based on polyolefins, more particularly polyethylene and/or polypropylene, which - as an internal additive - improve coating with adhesives or lacquering behavior or generally adhesion to the polyolefin surface. Corresponding particulars are given in the following.

Particulars of the teaching according to the invention

The technical solution to the complex problem outlined above of providing a permanent and optimized improvement in the adhesion of virtually any materials to the surfaces of polyolefin-based plastics essentially makes use of the known above-mentioned effect of separation by migration of comparatively low molecular weight constituents which are intensively mixed with polyolefins, for example during their processing by shaping. In this connection, the teaching according to the invention seeks to influence the chemical character of these low molecular weight mixture components migrating outwards from the olefin base in such a way that not only is migration as such guaranteed. An essential step of the teaching according

to the invention is to fix these internal additives in the plastic surface through their hydrocarbon residues and hence to immobilize them against further migration. The following technical result can thus be secured: functional groups of high polarity or even with reactivity to reactive components from the coating compositions subsequently applied can collect at the surface of the polyolefin molding in a predetermined manner in regard to type and concentration. These functional groups are an exposed constituent of the internal additive (I) which, with its hydrocarbon residue, remains in the molecular structure of the polyolefin, again in a predetermined manner, and hence permanently unites the additive (I) with the polyolefin base.

The definition of the coupling internal additives (I) is of considerable importance to the practical application of the working principle according to the invention. The following observations apply in this regard. These additives, which are incorporated in the polyolefin-based plastic in comparatively small quantities, are characterized by low molecular weights in comparison with the polymer components. An upper limit to the molecular weight of suitable internal additives (I) is 5,000 D (Dalton), preferably at most about 3,000 D and more preferably at most about 1,000 D. Expression of the molecular weight in "Daltons" is known to be the definition (here the definition of the upper limit) as an absolute molecular weight. By comparison therefore with the polyolefins with their molecular weights in the millions, comparatively low molecular weight components are present here. Lower limits to the molecular weight of the internal additives (I) are about 70 to 100 D, preferably 150 to 180 D and more preferably about 200 to 300 D.

The chemical structure of the coupling internal additives (I) is another important factor. The following observations apply in this regard. The chemical structure of the additives is generally a combination of a suitable hydrocarbon-based oleophilic basic molecule which has one or more substituents of high polarity. Highly polar substituents such as these are

formed in known manner by molecular constituents containing hetero atoms, particular significance being attributed in this regard to the hetero atoms O, N and/or halogen for forming the highly polar functional group(s).

In one particularly important embodiment of the teaching according to the invention, the oleophilic hydrocarbon residue of the coupling internal additives is additionally characterized in that at least partly olefinically unsaturated elements are present therein. Preferred additives (I) according to the invention are those which, in their unreacted state, have iodine values of at least about 10, preferably of at least about 30 to 40 and more preferably of at least about 45 to 50. As explained in detail hereinafter, both mono-olefinically unsaturated hydrocarbon residues and polyolefinically unsaturated hydrocarbon residues may be present in the additives (I) used in accordance with the invention. Combinations of several corresponding compounds are also important auxiliaries for the purposes of the teaching according to the invention. The particular iodine values of the additives (I) used may assume values above 80 to 90 and, more particularly, values above 100. Highly unsaturated additive components with iodine values of up to about 200 or even higher, for example in the range from 120 to 170, are auxiliaries in the context of the teaching according to the invention which, on the one hand, can be immobilized particularly effectively in the outer region of the solid polyolefin molding; on the other hand, these highly unsaturated additives are generally compounds which flow at room temperature or at slightly elevated temperatures, for example at temperatures of up to 40 to 45°C. Where such components are used, the migration step crucial to application of the working principle according to the invention is facilitated just as much as immobilization of the migratable additive components in the outer regions of the polyolefin molding.

So far as the three-dimensional structure of their hydrocarbon residue is concerned, the internal additives (I) may be both linear and branched

and/or may have a cyclic structure. The presence of adequate olefinically unsaturated elements also provides for the permanent incorporation of linear additives (I) in the polyolefin surface or outer surface. Heavily branched and/or cyclic structures of the hydrocarbon residue can trigger an additional blockage of the migration effect, particularly in the uppermost layers of the polyolefin, so that the additives in question are also physically immobilized in the outer surface of the polyolefin-based molding. Particulars of this will be given in the following.

Basically, suitable substituents of high polarity are the many functional groups which are distinguished in particular by a content of hetero atoms and preferably by a content of O, N and/or halogen. Residues from the classes of carboxyl, hydroxyl, amino, oxazoline, epoxide and/or isocyanate groups and/or corresponding derivatives are mentioned purely by way of example. Such derivatives include, for example, ester groups, ether groups, amide groups/alkanolamine and/or alkanolamide groups.

Certain individually selected additives of the type in question and mixtures of several corresponding auxiliaries may be used as the additive (I). The adhesive strength of the end product can be influenced in a predetermined manner by suitably selecting the coupling substituents of high polarity for the particular auxiliaries of this class that are added. However, mixtures of the type in question are also corresponding mixtures which, so far as their functional group is concerned, may be assigned to a certain a sub-class, i.e. for example carboxyl groups as coupling substituents of high polarity, but which have different basic structures in their hydrocarbon molecule. It is known that corresponding mixtures are obtained in particular where mixtures of the type in question based on natural materials are used. For example, olefinically unsaturated fatty acid mixtures of vegetable and/or animal origin or derivatives thereof can be valuable additives of the type (I) for the purposes of the teaching according to the invention.

As well known to the expert, different improvements in adhesion can be expected in the subsequent coating step according to the particular groups of high polarity. Relevant specialist knowledge is applicable in this regard. However, particular significance is also attributed to the following possible variation of the teaching according to the invention:

Coating compositions, such as lacquers or adhesives, can embody the principle of purely physical drying. However, they are often used as reactive compositions which lead to molecular enlargement and hence to curing by reacting off in situ. Thus, in the adhesives field for example, polyurethane-based multicomponent adhesives or epoxy adhesives are known for their ability to form bonds of high strength. By suitably selecting the functional groups of high polarity fixed at the polyolefin surface in accordance with the invention, this component of the additives (I) can additionally react off at least partly with corresponding reactive components of the coating compositions or adhesives applied. This explains why carboxyl groups and/or hydroxyl groups can be particularly important as a constituent of the additives (I) according to the invention.

Another possibility for varying the composition of the additives (I) according to the invention lies in the number of functional substituents of high polarity in the particular hydrocarbon skeleton. Even one substituent of high polarity can lead to the required permanent and, at the same time, highly intensive increase in adhesion, particularly after adaptation of the type and quantity of functional groups available. In addition, it has been found that the presence of several such substituents of high polarity in the particular molecule of the additive (I) can be an important additional feature for increasing adhesive strength. Reference is made purely by way of example here to the class of so-called dimer fatty acids which, through dimerization of polyethylenically unsaturated fatty acids by Diels-Alder condensation, form a hydrocarbon skeleton of complex and branched structure which combines

sufficient olefinic double bonds for reactive fixing in the polyolefin surface and, at the same time, two carboxyl groups per molecule unit. Dialkanolamines containing at least partly olefinically unsaturated hydrocarbon residues or dialkanolamides of unsaturated fatty acids are highly effective adhesion promoters in the sense of the teaching according to the invention. This applies in particular to the corresponding diethanol derivatives. This class includes, for example, oleic acid diethanolamide and linoleic acid diethanolamide. Expressly included in this connection are commercial products known to the expert, including the secondary components normally occurring therein. Examples of such commercial products are "Comperlan OD" (technical oleic acid diethanolamide) and "Comperlan F" (technical linoleic acid diethanolamide) - both known products of Henkel KGaA. However, compounds belonging to the group of sorbitan monoesters with, in particular, ethylenically unsaturated fatty acids also lead to optimal results in the context of the teaching according to the invention. The compounds specifically mentioned here are merely examples of the structure of particularly effective internal additives (I), on the basis of which a wide range of correspondingly effective additives can be selected with the aid of general specialist knowledge and used for the purposes of the teaching according to the invention.

A first aspect of the teaching according to the invention is concerned with the selection and determination of the coupling additives (I) according to molecule size and character of the various functional parts of the molecule. This determines the ability of the auxiliary uniformly incorporated in the polyolefin to migrate after production of the particular molding, for example by extrusion. The other complex of determining elements described in the following is important to the application of the teaching according to the invention. This other complex of determining elements comprises immobilization of the additives (I) concentrated in the surface of the plastic by

chemical and, preferably, catalytically induced and/or supported reaction of reactive molecular constituents of the hydrocarbon residues of the additives (I) with enlargement of the molecule and/or at least partial fixing of these additives by physical inhibition of any further migration. The variant of reactive immobilization of the initially migratable additive molecule is discussed first.

The ability to migrate in the molded polyolefin material is critically influenced by the size of the additive molecule. Depending on additional physical parameters, migration is increasingly impeded with increasing individual (absolute) molecular weight so that, on reaching an adequate size, the molecule is immobilized in the intended place even though, basically, it retains its tendency towards further migration. The teaching according to the invention makes use of this. The coupling additives (I) are used in admixture with the polyolefin solid initially with a molecule size which allows the predetermined migration into the outer regions of the polymer material. In the embodiment under discussion, however, a chemical reaction of the migrating additives in this surface boundary zone is initiated or rather ensured by the use of suitable auxiliaries. The reason for this of course is that not only is atmospheric oxygen present at the outer surface of the plastic, the areas of plastic immediately adjacent the outer surface which are crucial to the teaching according to the invention also take up certain quantities of atmospheric oxygen by diffusion. A sufficiently olefinically unsaturated additive molecule can thus be oxidatively reacted off in known manner with enlargement of the molecule. Suitable coordination of the parameters to be taken into account here using general expert knowledge thus enables the object of the invention to be achieved, i.e. immobilizing initially migratable coupling additive molecules in this outer zone of the plastic molding with enlargement of the molecule in such a way that sufficient and predetermined numbers of functional groups of high polarity are available for the

external application of coating compositions and/or adhesives although the associated hydrocarbon residues of these additive molecules still remain thoroughly mixed with the polyolefin molecule either directly or indirectly through other additive molecules. Accordingly, the oligo or polymolecule of the coupling additive thus built up is able to perform its designated function of permanently improving adhesion and, at the same time, optimally increasing the improvement in adhesion.

The process sequence presented here as an example of the teaching according to the invention can be put into effect in various forms, some of which are described - again by way of example - in the following.

The internal coupling additives capable of reacting off, particularly in the presence of oxygen, are incorporated in the polyolefin-based plastic together with catalysts which promote reactive crosslinking at the surface of the plastic. Accordingly, at least partly olefinically unsaturated additives (I) may be used together with catalysts, for example based on transition metal salts. The catalytic curing of olefinically unsaturated organic components of comparatively low molecular weight using such transition metal salts is known to the expert, for example from the field of lacquers and coating compositions.

The catalytically active transition metal salts are also known among experts as siccatives. Suitable siccatives are, for example, salts from the group consisting of Co, Zr, Fe, Pb, Mn, Ni, Cr, V and Ce. Even extremely low concentrations of such transition metal salts, for example in the lowermost ppm range or even far lower, show pronounced catalytic activity in accelerating the curing of olefinically unsaturated components by oxidatively reacting off in the presence of atmospheric oxygen with enlargement of the molecule. Although the teaching according to the invention uses this knowledge as basically intended, the expert is also presented with the opportunity for optimization in each particular concrete case, thus securing the desired objective of permanence and optimization of the improvement in adhesion

without causing fundamental changes in the properties of the polyolefin-based material. The following additional considerations are relevant in this regard:

Recent works by relevant experts are concerned with the problem of making polymer materials based on polyolefins, more particularly polyethylene and/or polypropylene, which are non-degradable or not readily degradable by natural processes accessible to easier degradation under environmental conditions by addition of selected additives. This is of interest, for example, for agricultural films, cf. in this connection PCT publication **WO 93/12171**. This document describes efforts to make thermoplastic polymer compounds of the type with which the present invention is also concerned degradable into a brittle material under composting conditions, i.e. a relative humidity of at least 80% and a temperature of 60°C, over a period of 14 days by incorporating so-called auto-oxidative components together with predetermined quantities of selected transition metals in the high molecular weight polymer. According to the publication in question, suitable auto-oxidative components are, in particular, unsaturated fatty acids and esters thereof which are said to be added in quantities of 0.1 to 10% by weight, based on the mixture as a whole. At the same time, the salts of selected transition metals, i.e. salts of cobalt, manganese, copper, cerium, vanadium and iron, are used as catalysts to initiate the oxidation in quantities of 5 to 500 ppm of the transition metal. The use of antioxidants is also proposed in order to stabilize the polyolefin-based material during its period of use. Referring to the relevant prior art, the document in question states that these latest investigations have shown that the desired degradability of the polyolefin material can only be achieved by using the right type and quantity of transition metal catalyst.

The teaching according to the invention differs from this prior art as follows: the object of the teaching according to the invention is not to establish or modify the potential degradability of polyolefin-based moldings and/or films.

On the contrary, the invention seeks to leave the basic polyolefin structure largely unchanged. Instead, the problem addressed by the present invention was to improve adhesion to the surfaces of polyolefin-based materials, i.e. to modify an important parameter which is not discussed at all in the last prior-art document cited above. The teaching according to the invention is based on the observation that this problem can be solved by fixing the coupling additive after it has migrated into the outer regions of the particular polyolefin-based molding. Where auxiliaries as defined in the disclosure of PCT WO 93/12171 are used in the practical application of the teaching according to the invention, oxidative degradation of the polyolefin in the context of the teaching of that document can be prevented from occurring in the multicomponent mixtures formulated in accordance with the invention by limiting the quantity in which the siccative based on the transition metals in question is used. In the Examples, it is shown that the fixing of the coupling additives which have migrated into the outer regions, as desired in accordance with the invention, is initiated where siccative contents well below 5 ppm are used. The siccative content can be reduced by several orders of magnitude below the lower limit of 5 ppm mentioned in the prior-art document in question without significantly limiting the desired improved adhesion. In addition to and independently of this, the following observations apply in this regard:

The siccatives based on transition metals defined in the foregoing for the teaching according to the invention are more broadly defined than the specifically limited group of transition metals according to the teaching of the document under discussion. Moreover, the document in question states that only monocarboxylic acids and derivatives thereof are suitable as the auto-oxidative component whereas additives (I) which either contain several corresponding functional groups of high polarity on the molecule and/or which have a totally different structure or character are particularly suitable for the teaching according to the invention. However, the teaching according to the

invention is not limited in its application to the use of siccatives in the form of the overlapping transition metal compounds. Working conditions and, in particular, initiators or catalysts which are completely free from transition metals or transition metal compounds of the type under discussion may be used to fix the migratable coupling additives (I).

However, even in cases where siccatives of the type mentioned above based on transition metal compounds are used, the teaching according to the invention - as explained - enables the improved adhesion required to be achieved without at the same time endangering the properties of the basic polymer material. One preferred embodiment is characterized by the use of the siccatives in combination with additives (I) selected from the class of diethanolamides of unsaturated fatty acids. As already mentioned, the diethanolamides are preferably used in technical quality. Suitable siccatives for use in accordance with the invention are, for example, organic compounds and, more particularly, corresponding carboxylic acid salts of the particular transition metals. The carboxylic acids may additionally be selected so that, by virtue of their molecular structure, they themselves become the coupling internal additive. However, taking into account the extremely small quantities of siccative required, this is merely a variant. Particularly useful siccatives can also be found in the class of relatively low saturated fatty acids, for example containing 6 to 12 carbon atoms in the fatty acid molecule. These siccative fatty acids may even be linear.

Whereas, in the hitherto described specific embodiment of the teaching according to the invention, the optionally catalytically controlled autoxidation of the migratable additives (I) with enlargement of the molecule at the plastic surface is the crucial immobilization step, the teaching according to the invention affords other possibilities for applying the stated principle. Thus, the hitherto specifically mentioned siccatives may be replaced or accompanied by other catalyst systems which in turn migrate into the outer regions of the

polyolefin-based plastic molding where they initiate or secure the molecule-enlarging reaction of olefinically unsaturated internal additives (I) in the presence of atmospheric oxygen and/or through the use of additional auxiliaries. For example, the molecule-enlarging reaction can be initiated in known manner by the input of energy in the form of suitably selected high-energy radiation. Catalysts suitable for this purpose are known from the prior art and are not dependent on the use of transition metals of the class of siccatives described above. In this way, the problem addressed by the invention can be solved without having to use any metallic components.

In this connection, reference is made to another possible modification of the teaching according to the invention. In addition to the olefinic double bonds mentioned above, other structural elements of the additive molecule are basically suitable for a potential reaction of the additives (I) at the plastic surface. Thus, it is known that branched hydrocarbon residues can lead to structural units in the molecule which are also catalytically suitable for reacting off with enlargement of the molecule. Tertiary carbon atoms in the molecule structure are particularly appropriate in this regard. The modification of the teaching according to the invention under discussion here makes use of this well-known fact. In this case, too, an additive molecule which is now aliphatically saturated, for example, is first exposed to migration in the molded polyolefin material. Enlargement of the molecule then takes place in the outer regions of the molding through reaction of the above-mentioned functional elements of the additive molecule - again preferably under the effect of correspondingly selected catalytically active additives and/or additional energy supplied, for example, in the form of radiation. However, the teaching according to the invention differs in this case, too, from the known finishing of the polyolefin surface, for example by corona or plasma treatment. The working principle according to the invention achieves the high adhesive strengths required without having to resort to any such additional pretreat-

ment steps. However, combination of the working principle according to the invention with known measures for increasing adhesion is not of course out of the question and falls within the scope of the teaching according to the invention.

In one important embodiment of the teaching according to the invention, the migratable coupling additives (I) are used together with another additive component which is referred to hereinafter as "additive (II)". This class of additives comprises relatively high molecular weight compounds containing olefinically unsaturated groups which are correspondingly limited in their mobility in the polyolefin-based plastic. Preferred additives (II) are corresponding oligomer or polymer components with molecular weights of up to about 1 million D, the lower limit to the molecular weight being freely selectable providing migration is adequately inhibited in the final polyolefin molding. Suitable lower limits for the molecular weight of the additives (II) are, for example, 10,000 D or lower, preferably 50,000 to 75,000 D or lower and more preferably at least 100,000 D. In this case, too, the potential mobility of the additive (II) in the solidified polyolefin molding can be additionally influenced through structural parameters, for example through a complex three-dimensional structure of the additive (II).

The additives (II) are preferably distributed at least substantially uniformly in the polyolefin polymer in the same way as the other additives hitherto described. However, the additive (II) largely retains its spatial distribution and association in the following migration step. In its/their subsequent fixing, the additive component(s) (I) can now be linked to the additive component(s) (II). It is clear that this can have a positive effect on the fixing of the coupling additive component(s) (I) desired in accordance with the invention.

In principle, the additive (II) may be selected from oligomer or polymer components of adequate molecular weight providing their molecular structure

contains reactive ethylenic double bonds for potential linking of the additive component(s) (I). Unsaturated alkyd resins preferably with an oil length of 20 to 70% are mentioned purely by way of example. Other examples include butadiene derivatives, isoprene derivatives, allyl-containing polymers, unsaturated polyesters based on polybasic carboxylic acids and/or poly-(meth)acrylates containing residues of unsaturated fatty alcohols.

Where the additives (I) and (II) are used together, they may be employed in quantity ratios (additive (I) : additive (II)) of 10:1 to 1:3 and preferably in quantity ratios of 8:1 to 1:1. In the important embodiments, therefore, additive (II) is generally used in a smaller quantity than or at most in the same quantity as additive (I). The additive mixtures are added to the polyolefin-based plastic in quantities of generally 0.01 to 10% by weight and preferably 0.1 to at most about 5% by weight and, more particularly, in quantities of at least 0.5 to 1 or 3% by weight, based on polyolefin-based plastic.

Taking into account the above-described embodiment in which siccatives are used as an additional catalytic aid for immobilizing the migratable additives (I), preferred mixtures of the additive types in question and the siccative are those which contain the individual components in the following quantities (% by weight, based on the additive mixture):

additive I: 5 to 100% by weight, preferably 25 to 99% by weight

additive II: 0 to 80% by weight, preferably 9 to 50% by weight

siccative: 0 to 20% by weight, preferably 0 to 12% by weight.

As can be seen from these figures, the additives (I) are generally used in the largest quantities. The non-migratable or substantially non-migratable additives (II) optionally used as auxiliaries are uniformly distributed in the polyolefin-based plastic during their incorporation. Accordingly, they are also

present in the regions near the surface important for the immobilization of the migratable additive components (I). By virtue of their olefinically unsaturated elements, they are capable of reacting off with the additives (I). Preferred iodine values for the additives (II) according to the invention are in the range from about 50 to 150 and, more particularly, in the range from about 70 to 130.

The siccatives and/or other catalysts or initiators used in the preferred embodiments to fix and immobilize the additives (I) may be used in the comparatively very small quantities which correspond to expert knowledge on the catalytic induction of such reactions. As already mentioned, it has been found that the use of, for example, siccatives based on transition metals in concentrations well below the ppm range leads to effective immobilization of the additives (I) in the intended region, i.e. the uppermost layers of the solid plastic material.

The following observations relates to the character of the additives (I) or additive mixtures to be used in each individual case. The migration rate of these materials is very largely determined by their molecular structure. Linear or only lightly branched hydrocarbon residues, for example of the preferred range from about C₁₂ to C₃₆ and, more particularly, from about C₁₂ to C₂₄, migrate comparatively quickly so that optimum adhesion values are developed in a comparatively short time. For example, maximum adhesion levels can be determined after only about 1 to 3 days.

If, by contrast, additives or additive mixtures (I) of comparatively more complex and/or larger molecular structure, for example with up to 45 or 50 carbon atoms in the individual molecule, are used, the very much slower migration of such coupling additives is reflected in the fact that the potential adhesion levels to be determined rise over a considerable period of, for example, 2 to 3 weeks and only remain substantially constant thereafter. In their case, the coupling groups of high polarity evidently collect comparatively

slowly on the outer surface of the polyolefin moldings and, in the subsequent coating step, are able to interact with the lacquer and/or the adhesive. A characteristic example of such a comparatively slowly migrating additive (I) are the balsam resins (Indonesian tree resin) based largely on abietic acid. Relevant numerical data can be found in the following Examples. The migration rate to be expected from the molecular structure of the particular additives (I) used can also be one of the determining factors for the particular quantity of additives (I) to be used in each individual case. Lower limits to the amount of additive (I) incorporated in the polyolefin are about 0.01% by weight and, more particularly, about 0.1% by weight. In general, it will be appropriate to use at least about 0.2 to 0.8% by weight, based on the weight of the oleophilic polyolefin. Optimal adhesion values for the representatives of additive class (I) used in each individual case are generally achieved with additions of about 1 to 5% by weight and, more particularly, up to about 3% by weight. However, it may even be appropriate to use the additive components (I) in even larger quantities, for example in quantities of up to about 10% by weight.

As already mentioned, the optimal adhesive strength to be established is understandably determined by the chemical nature and the possible interaction of the substituents of high polarity and, optionally, reactivity in the additive (I). The choice of the additives (I) to be used in each individual case is determined inter alia by the particular stresses likely to be applied to the bond between the polyolefin and the foreign material applied in the end product. In general, adhesion values (determined as tensile shear strength by the standard method described in the Examples) of at least about 1 N/mm² and preferably of at least 1.2 N/mm² can be achieved in accordance with the invention. In addition, it can be of advantage to establish adhesion values of at least 1.5 to 1.8 N/mm², adhesive strengths of at least 2.0 N/mm² being preferred for heavily stressed composite materials. According to the

invention, adhesive strengths of this order can always be achieved by suitably selecting the coupling additives.

The numerical data in the Examples show that the immobilization of the additive component (I) in accordance with the invention is crucially important to the durability of the bonding effect. Although saturated carboxylic acids, for example of the stearic acid type or the even more effective corresponding linear carboxylic acids with slightly shorter hydrocarbon chains in the molecule, can lead to good adhesion levels in the short term, the strength of adhesion obtainable decreases continuously in the event of storage of correspondingly finished polyolefin solids. The situation is totally different with the coupling additives (I) immobilized in the boundary surface region in accordance with the invention. In their case, optimal adhesion levels once established are maintained for long periods or even increase in the event of prolonged storage.

The combination of adhesion levels increased in accordance with the invention with known technologies for improving strength of adhesion to polyolefin surfaces falls within the scope of the teaching according to the invention. Thus, both mechanical and chemical and/or physical surface treatments of the outer polyolefin surface can be combined with the modifications to adhesive strength achieved in accordance with the invention. However, this is generally not necessary.

The internal coupling additives and the siccatives or initiators optionally used may be incorporated in the polyolefin-based oleophilic solid material by methods known per se. Thus, it will generally be appropriate to pre-blend the additives with limited quantities of the polyolefin to form mixtures of relatively high concentration which can be presented, for example, as granules. The granules thus formed are subsequently incorporated in the polyolefins or polyolefin mixtures during their shape-creating processing, uniform incorporation being appropriate. Any initiators, siccatives and the like used

may be correspondingly pre-blended in a separate step and added to the end products in the final mixing step.

The oleophilic polyolefin material may be selected from any of the numerous known polymer and copolymer types based on polyethylene or polypropylene, as described for example in the prior-art literature cited at the beginning. Mixtures of pure polyolefins with copolymers are also suitable in principle providing the migratability of the additives (I) according to the invention remains intact and their accumulation in the solid surfaces is thus guaranteed. Polymer types particularly suitable for the teaching according to the invention are listed below:

Poly(ethylenes) such as HDPE (high-density polyethylene), LDPE (low-density polyethylene), LLDPE (linear low-density polyethylene), MDPE (medium-density polyethylene), UHMPE (ultra high molecular polyethylene), VPE (crosslinked polyethylene), HPPE (high-pressure polyethylene); poly(styrene); poly(methylstyrene); poly(oxymethylene); Metallocen-catalyzed cycloolefin copolymers, such as norbornene/ethylene copolymers; copolymers containing at least 80% of ethylene and/or styrene and less than 20% of monomers, such as vinyl acetate, acrylates, methacrylates, acrylic acid, acrylonitrile, vinyl chloride. Examples of such polymers are poly(ethylene-co-ethyl acrylate), poly(ethylene-co-vinyl acetate), poly(ethylene-co-vinyl chloride), poly(styrene-co-acrylonitrile). Also suitable are graft copolymers and polymer blends, i.e. mixtures of polymers containing inter alia the polymers mentioned above, for example polyethylene-based polymer blends.

Examples

In the following Examples set out in tabular form,

- material samples produced under standardized conditions
- are subjected to standardized coating (with adhesives or lacquers) and the test materials thus produced

- are evaluated in standardized tests.

(A) Materials used

- In all the tests, the high molecular weight polyolefin used is a corresponding polyethylene of the LDPE type ("Lupolen H 1800", a product of BASF).

In the Tables, the auxiliaries used in each particular Example (relatively low molecular weight additive components (I), relatively high molecular weight additive components (II) and/or siccatives and optionally other additives - are assigned to each individual Example in terms of type and quantity and identified.

- In each particular Example, additives of limited molecular weight, more particularly additives (I) according to the invention, are characterized either by their commercial names or by chemical identification. Where trade names (for example "Edenor SbO₅") are used in the Tables, particulars of the chemical character of the additives in question can be found in the "Appendix to the Examples" which follows the Tables.

- The relatively high molecular weight additives (II) are also characterized in the Tables by their commercial names (for example "Alkydal F681") or by reference to the resin types for "test 1" and "test 2" described in detail in the Appendix. All the particulars required for chemical identification can be found in the above-mentioned "Appendix to the Examples".
- In the Examples, a mixture - described as "siccative" - of a cobalt, zirconium and lead octoate in toluene with a metal content of 1.04% by weight Co, 2.48% by weight Zr and 9.93% by weight Pb is used in almost every case as the catalytically active component for fixing the migratable additives (I).

Where other hardener components are used in individual Examples, they are identified in detail.

- The polyurethane-based and epoxy-based reactive adhesives (Makroplast, Stabilit Ultra) used for bonding are identified by these commercial names in the Tables. A more detailed definition can again be found in the "Appendix to the Examples".

The same applies to the lacquers (lacquer I and lacquer II) used in the lacquering tests, of which the composition is again listed in the "Appendix to the Examples".

(B) Preparation of the material samples to be tested

This is carried out as follows:

- The mixtures listed in the Examples are produced by compounding in a Brabender Plasticorder PL 2000 twin-screw extruder with a screw diameter of 41.8 mm and a screw length of 7 D. The following temperatures are established in the heating zones: heating zone I 220°C, heating

zone II 230°C, heating zone III 240°C and slot die 250°C. The dimensions of the extrusion die are 50 x 0.5 mm so that a strip approximately 45 mm wide and 0.5 mm thick is formed. These strips were used for all the tests.

- Bonding under standardized conditions is carried out as follows:

The two-component adhesives are stirred in non-reusable aluminium dishes and directly processed. The extruded PE strips are coated with adhesive over an area of 25 x 25 mm = 625 mm² between two wooden spatulas so that two bonded areas are obtained between the spatulas and the PE strips. The wooden spatulas used have the following dimensions: length 10 cm, width 2.5 cm, thickness 0.2 cm.

- Lacquering with the lacquers identified in the Examples is also carried out in known manner on the above-described PE strips.

(C) Testing of the bonded or lacquered material samples

This is carried out by the following generally accepted tests:

- Determination of adhesive strength by tensile shear testing (DIN 53263) under the following standard conditions:

Tensile shear test: the tensile shear tests are carried out with a Zwick Universal testing machine. The test speed is 15 mm/minute. The values shown in the Tables where they are assigned to the particular mixtures represent averages of 5 individual measurements. The force measured on failure is determined (in N/mm²).

- To test lacquer adhesion, a lattice of 5 x 5 = 25 squares with an edge length of 1 x 1 mm is cut with a knife into the air-dried lacquer film of the

particular material sample. A piece of Tesa film is then applied to the lattice, pressed on firmly with a finger nail and then suddenly peeled off.

The result is expressed as the number of square paint segments out of the 25 still adhering to the polyolefin surface. The larger this number, the better the adhesion of the lacquer layer to the polyethylene surface.

In addition to the auxiliaries incorporated ("mixture") and the quantities in which they are used (g), the number of days elapsing between extrusion of the polyethylene-based strip and bonding under standardized conditions is also shown in the following Tables. Any extraction treatment of the extruded strip additionally applied over this period is described in the particular individual case. The last column of the Example shows the adhesion values obtained in the above-described standard test where bonding is carried out with the polyurethane-based adhesive "Makroplast".

In a first series of tests, blank adhesion values are determined under the described standard conditions, the respective measurements being based on the polyethylene-based material samples identified in the following Table.

Blank values:

Material	Adhesive	Makroplast Fmax (N/mm ²)
Polyethylene (Lupolen H 1800)	Makroplast (PU adhesive)	0.27
Polyethylene (corona-treated)	Makroplast (PU adhesive)	3.48
Polyethylene (Lupolen H 1800) pickled with chromosulfuric acid	Makroplast (PU adhesive)	2.35
Wood/wood	Makroplast (PU adhesive)	3.96 (pure cohesive failure)

Table

No.	Mixture	Quantity (g)	Bonded x days after extrusion	Makroplast Fmax (N/mm ²)
1	Edenor SbO ₅ Siccative	9 0.19	1	3.32
2	Edenor SbO ₅ Siccative	9.0 0.38	1 7 (including 1 day's extraction with CH ₂ Cl ₂) 31 (including 1 day's extraction with CH ₂ Cl ₂) 31 (including 3 days' extraction with CH ₂ Cl ₂)	3.23 2.74 3.34 2.88
3	Edenor FTi Siccative	9.0 0.38	1 16	2.46 3.75
4	Edenor UKD 6010 Siccative	9.0 0.5	1	2.79
5	Indonesian tree resin Siccative	9.0 0.27	1 14 55	1.06 1.45 2.55
6	Indonesian tree resin Edenor SbO ₅ Siccative	6.3 2.7 0.19	2 50 63	1.13 2.10 2.09
7	Indonesian tree resin Edenor SbO ₅ Siccative	3.6 5.0 0.11	5 11 52	1.25 1.44 2.07
8	Indonesian tree resin Edenor SbO ₅ Siccative	2.7 6.3 0.08	6 48	1.53 2.02
	Dimer fatty acid	9.0		

9	Siccative	0.38	3	2.69
---	-----------	------	---	------

Examples 1 to 4 use relatively quickly migrating additives (I) according to the invention with different contents of ethylenically unsaturated components (see Appendix). Examples 5 to 8 use the relatively slowly migrating Indonesian tree resin based on abietic acid as additive (I) or as part of a mixture with the comparatively more quickly migrating additive based on the unsaturated fatty acid. In Example 9, C₃₆ dimer fatty acid (iodine value 136), which is characterized by two polar substituents on the oleophilic hydrocarbon molecule, is used as additive (I). Despite the comparatively large hydrocarbon molecule, a high bond strength value is measured.

Examples 10 to 16 below are intended to illustrate the characteristic element of the teaching according to the invention that even extremely small traces of the siccative lead to extremely effective immobilization of the additive (I).

No.	Mixture	Quantity (g)	Bonded x days after extrusion	Makroplast Fmax (N/mm ²)
10	Edenor SbO ₅ Siccative	9.0 0.25	1	2.62
11	Edenor SbO ₅ Siccative	9.0 0.1	1	2.56
12	Edenor SbO ₅ Siccative	9.0 0.01	1	2.63
13	Edenor SbO ₅ Siccative	9.0 0.005	1	2.45
14	Edenor SbO ₅ Siccative	9.0 0.001	1	3.06
15	Edenor SbO ₅ Siccative	9.0 0.0005	1	2.33
16	Edenor SbO ₅ Siccative	9.0 0.0002	1	2.86

Examples 17 to 24 below use mixtures of additives (I) with additives (II) as the additives according to the invention. On the one hand, the mixing ratios are varied; on the other hand, the particular types of additive (II) are varied. With regard to additive (I), a rapidly migrating type (Edenor SbO₅) is compared with a comparatively slowly migrating type (Indonesian tree resin).

No.	Mixture	Quantity (g)	Bonded x days after extrusion	Makroplast Fmax (N/mm ²)
17	Alkydal F681 (50%) Edenor SbO ₅ Siccative	12.6 2.7 0.19	2 12 13 28 35	2.10 2.03 2.36 2.09 2.20
18	Alkydal F681 (50%) Edenor SbO ₅ Siccative	6.7 2.7 0.1	2 35	1.97 2.23
19	Alkydal F681 (50%) Edenor SbO ₅ Siccative	7.2 5.4 0.11	35	2.36
20	Alkydal F681 (75%) Edenor SbO ₅ Siccative	3.6 6.3 0.19	4	2.63
21	Alkydal F681 (50%) Indonesian tree resin Siccative	9.0 4.5 0.14	7	0.73
22	Alkydal F681 (50%) Indonesian tree resin	6.3 5.4 0.08	1	0.85

23	Resin test 1 Edenor SbO5 Siccative	2.7 6.3 0.19	1 11 (including 3 days' extraction in CH ₂ Cl ₂)	2.91 2.92
24	Resin test 1 Edenor SbO5 Siccative	6.3 2.7 0.19	4	0.51
25	Alkydal R35 Edenor SbO5 Siccative Dehydril NRC	8.25 4.1 0.15 0.03	1	0.98
26	Alkydal R35 Edenor SbO5 Siccative Dehydril NRC	6.0 5.4 0.108 0.02	1	1.55

In Examples 27 and 28, the migratable additive (I) is omitted from the polyethylene and only migration-inhibited additives (II) are added. The adhesion values determined are almost identical with the blank value shown above for pure polyethylene.

No.	Mixture	Quantity (g)	Bonded x days after extrusion	Makroplast Fmax (N/mm ²)
27	Alkydal F681 (50%) Siccative	9.5 0.29	2 36	0.23 0.32
28	Alkydal R35 Siccative	15.0 0.27	7	0.31

Examples 29 to 36 below modify the amount of additive (rapidly migrating and comparatively highly unsaturated additive (I)) added to a predetermined mixture and illustrate the dependence of the adhesion values obtainable. A significant reduction in the adhesion values only occurs at very

low concentrations of the additive (I) in the polyethylene.

No.	Mixtur	Quantity (g)	Bonded x days after extrusion	Makroplast Fmax (N/mm ²)
29	Edenor SbO ₅ Siccative	30.0 0.38	1 10	2.80 2.86
30	Edenor SbO ₅ Siccative	15.0 0.38	1 10 15 (2 days at 55°C)	2.44 2.92 2.43
31	Edenor SbO ₅ Siccative	6.0 0.38	1 10	2.66 3.17
32	Edenor SbO ₅ Siccative	3.0 0.38	1 10	2.19 2.16
33	Edenor SbO ₅ Siccative	1.2 0.38	1 10	1.75 2.84
34	Edenor SbO ₅ Siccative	0.5 0.38	1	1.77
35	Edenor SbO ₅ Siccative	0.1 0.38	1	1.18
36	Edenor SbO ₅ Siccative	0.01 0.38	1	0.67

Examples 37 to 43 below relate to the determination of adhesion values in the absence of the siccative using - on the one hand - rapidly or even relatively slowly migrating additives (I), which can be permanently fixed in the surface of the polyethylene material in the context of the definition according to the invention, and - on the other hand (for comparison) - saturated carboxylic acids of the stearic acid, isostearic acid and capric acid type as additives. In this case, the additive cannot of course be fixed by oxidation.

The Table shows the adhesive strength values as a function of the time elapsing between production of the polyethylene-based strip and its

bonding under the standardized conditions defined above.

No.	Mixtur	Quantity (g)	Bond d x day aft r xtru ion	Makroplast Fmax (N/mm ²)
37	Edenor SbO5	9.0	1 6 21 25 (3 days' extraction in CH ₂ Cl ₂) 26 40	1.82 2.21 2.78 2.73 2.96 2.68
38	Indonesian tree resin	9.0	8 11 67	0.33 0.40 0.56
39	Dimer fatty acid	9.45	3	2.68
40	Stearic acid	9.0	1 2 7 20	1.26 0.90 0.86 0.63
41	Isostearic acid	6.0	1 7 19	1.82 1.22 1.19
42	Isostearic acid	15.0	1 7 7 (2 days at 55°C) 19	2.44 2.13 1.89 1.93
43	Capric acid (C10)	9.0	1 3 7 21	2.28 1.83 1.59 1.40

The considerable loss of adhesion with increasing time interval between production of the plastic strip and its bonding under standard conditions where the saturated fatty acids are used as additive (I) is striking.

Comparable results are obtained where fully saturated, rapidly migrating additives of the capric acid and isostearic acid type are added, even in the presence of the siccative, see Examples 44 to 49 below.

No.	Mixture	Quantity (g)	Bond d x days after xtrusion	Makroplast Fmax (N/mm ²)
44	Capric acid Siccative	9.0 0.38	3 15	1.75 0.99
45	Isostearic acid Siccative	1.2 0.38	1 7 19	1.12 0.92 0.72
46	Isostearic acid Siccative	3.0 0.38	1 7 19	1.46 1.06 0.83
47	Isostearic acid Siccative	6.0 0.38	1 7 19	1.95 1.30 0.99
48	Isostearic acid Siccative	9.0 0.38	1 15	2.36 1.42
49	Isostearic acid Siccative	15.0 0.38	1 7 19	2.28 1.68 1.62

Further variations of the teaching according to the invention are given in Examples 50 to 52 below. In Example 50, a carboxylic acid methyl ester group is used as the coupling functional group. Although the adhesion values obtainable are lower by comparison with the carboxyl group, they are still far higher than the blank value.

Examples 51 and 52 use a cobalt salt (cf. "test 3" below) and iron salt of an ether carboxylic acid instead of the "siccative" defined above.

No.	Mixtur	Quantity (g)	Bond d x days aft r xtrusion	Makroplast Fmax (N/mm ²)
50	Edenor MeTiO5 Siccative	9.0 0.38	1 10	0.53 0.93
51	Ether carboxylic acid, Co salt from test 3	1.8	5 25 (incl. 3 days' extraction with CH ₂ Cl ₂)	2.42 1.95 2.00
52	Ether carboxylic acid, Fe salt from test 3	1.8	1	1.87

The following Table covering examples 53 to 63 shows the result of a comparison of various functional groups in the additive (I) for adhesion to polyethylene. The adhesives used for bonding are an epoxy adhesive (Stabilit Ultra) and the previously used polyurethane adhesive (Makroplast).

Comparison of various functional groups for adhesion to PE

No.	9 g of Substance to 600 g of polyethylene	Epoxy adhesive (Stabilit Ultra) No siccative (N/mm ²)	Epoxy adhesive (Stabilit Ultra) +0.38 g siccative/ 600 g polyethylene (N/mm ²)	PU adhesive (Makroplast) No siccative (N/mm ²)	PU adhesive (Makroplast) +0.38 g siccative/ 600 g polyethylene (N/mm ²)
53	Soya alkyl oxazoline	0.88	1.04	0.54	2.26
54	Stearic acid amide	0.74	0.56	0.91	0.71
55	Erucic acid amide	-	1.05	0.31	1.53
56	Oleic acid amide	0.68	1.76	0.26	1.69
57	HD Ocenol 150/170	1.38	1.49	0.40	1.31
58	Glycerol monooleate	0.63	2.01	0.31	1.53
59	Sorbitan monooleate	0.63	3.54	0.32	2.72
60	Edenor SbO5	-	1.35	1.82	3.3
61	Edenor MetTiO5	-	-	0.2	0.53
62	C ₁₆ Alkenyl-SAA	-	-	0.35	0.37

63	Oleic acid diethanolamide	3.32	2.52	2.41	2.26
-----------	----------------------------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Lacquer adhesion tests

The adhesion of lacquer layers to the surface of untreated polyethylene, siccative-containing polyethylene and polyethylene mixtures modified in accordance with the invention is investigated in a series of further tests. The procedure adopted is the same as described in detail at the beginning of the Examples under section (C) (cross-hatching with 25 1 x 1 mm squares).

Lacquers I (polyurethane-based) and II (acrylic resin/polyurethane-based) are used. Further particulars of these lacquers can be found in the Appendix to the Examples.

The particular materials used and the lacquering results obtained are set out in the following Table. In every case, the lacquer was applied about 1 week after preparation of the particular polyethylene-based multicomponent mixture. Regular measurement of the adhesion of materials selected at random does not show any deterioration in the paint adhesion values, even after storage for 6 weeks at 60°C.

Mixture	Quantity in 600 g PE (g)	Lacquer I Squares remaining mm ² (multiple measurement)	Lacquer II Squares remaining mm ² (multiple measurement)
Pure polyethylene (Lupolen H1800)	0.19	0 0	0 0
Siccative	0.19	0 0 0	0
Edenor SbO ₅	9.0	25 25	25 25
Edenor SbO ₅ Siccative	9.0 0.19	23 2 22	25 25
Edenor SbO ₅ Siccative	9.0 0.38	25 25 24	25 25 25
Edenor SbO ₅ Siccative	9.0 1.0	25 25 25	25 25
Edenor SbO ₅	1.2	n.d.	25 24 25

Siccative	0.38		
Edenor SbO5 Siccative	9.0 0.005	n.d.	25 25 25
Indonesian tree resin Siccative	9.0 0.27	n.d.	25 25 25
Indonesian tree resin Edenor SbO5 Siccative	5.9 3.6 0.19	25 25 25	25 25
Alkydal F681 (50%) Edenor SbO5 Siccative	12.6 2.7 0.19	n.d.	25 25

Appendix to the Examples

Identification of chemicals

As mentioned at the beginning of the Examples, further particulars of the chemical characteristics of individual additives (I), additives (II), adhesives and lacquers I and II used in the Examples are set out in the following Appendix.

Individual chemicals:

- Dehydril NRC: anti-skinning agent (a product of Henkel KGaA)
- Oleic acid diethanolamide: commercial product ("Comperlan OD", a product of Henkel KGaA), used in Example 63
- HD-Ocenol 150/170: unsaturated fatty alcohol with an iodine value of 150 to 170 (a product of Henkel KGaA).

Additive (I):

- Edenor SbO5: polyunsaturated C₁₈ fatty acid with an iodine value of 135 to 145
- Edenor UKD 6010: highly unsaturated C₁₈ fatty acid with an iodine

value of 140-148 (content of C₁₈ "conjugated fatty acids 58 to 62% by weight)

Edenor FTi: C₁₄₋₁₈ fatty acids with an iodine value of 48 to 54 (C₁₈ 40% by weight)

Edenor TiO5: predominantly unsaturated C_{16/18} fatty acids with an iodine value of 89 to 97

Edenor MeTiO5: methyl ester of predominantly unsaturated C_{16/18} fatty acids with iodine values of 89 to 97

All the Edenor fatty acid types mentioned here are commercial products of Henkel KGaA which are described in the relevant scientific literature under the protected trade names mentioned.

Additive (II):

Alkydal F681: a product of Bayer AG, long-oil alkyd resin which is used, for example, as an artist's paint and which contains 66% of drying vegetable fatty acids, acid value >20

Alkydal R35: a product of Bayer AG, a universal resin for industrial primers and finishing lacquers based on a short-oil alkyd resin with a content of about 32% castor oil, acid value 18 to 25

Additive (II) for "test 1"

A mixture of 334 g of methyl acrylate, 208 g of styrene and 8.1 g of dicumyl peroxide is slowly added dropwise (7 h) to 650 g of hexanol at a reaction temperature of 135°C. 650 g of HD Ocenol 150/170 are then added. The hexanol is distilled off. 3.4 g of an organotin catalyst ("Swedcat 5" a product of Swedstab) are then added at 180°C. Methanol separates at

180°C. The reaction is terminated when methanol stops separating. A resin highly viscous at room temperature is obtained. Yield 1129.6 g, OH value 7.7, acid value 0.5, saponification value 156, iodine value 94.

Additive (II) for "test 2":

29.1 g of diethylene glycol, 22.4 g of maleic anhydride and 0.1 g of p-toluene sulfonic anhydride are introduced into a reaction vessel and stirred. The reaction vessel is then evacuated and purged with nitrogen three times. The reaction mixture is heated to 140°C and, after a reaction time of 1 h, the temperature is increased to 160°C and water is removed until the acid value is < 8. The polyester obtained has a melt viscosity of 120 to 160 mPas (100°C, 2500 s⁻¹) and an iodine value of 136.

The reactive adhesives used for bonding:

Makroplast, polyurethane adhesive (a product of Henkel KGaA) consisting of the resin component known commercially as UK 8109 and the hardener component UK 5430 in a ratio of 5:1. The hardener contains diphenylmethane-4,4'-diisocyanate; pot life about 1 hour.

Stabilit Ultra, epoxy adhesive (a product of Henkel KGaA) consisting of epoxy resin (Metallon E2108) and diamine hardener in a ratio of 10:6, pot life about 30 minutes.

The lacquers used for surface lacquering:

Lacquer I (polyurethane lacquer):

2.60 g of a trifunctional aromatic isocyanate (Desmodur L75 K)

1.55 g of a polyol (Desmophen 800)

3.00 g of methyl ethyl ketone

Lacquer II (combination lacquer based on polyurethane /acrylic resin):

5 g G-Cure 105P70 (acrylic polyol resin)

1.17 g of a trifunctional aliphatic isocyanate (Desmodur N 100)

5.0 g of methyl ethyl ketone

Additive (I) in the form of the Co or Fe salt of an unsaturated ether carboxylic acid for "test 3":

231.4 g of HD Ocenol 150/170 x 10 EO ether carboxylic acid are reacted with 24.9 g of Co(II) acetate x 4H₂O (dissolved in 80 ml of H₂O) in 150 ml of xylene with elimination of water and acetic acid. A water-soluble Co soap is obtained. The Fe soap is prepared in the same way. The additives thus prepared were used in Examples 51 and 52.

The ether carboxylic acid used was conventionally prepared as follows: 10 moles of ethylene oxide were added to the unsaturated fatty alcohol HD Ocenol 150/170 (definition see above). The adduct was converted into its Na salt with NaOH and then reacted with chloroacetic acid to form the ether carboxylic acid.

CLAIMS

1. Polyolefin-based moldings and films containing coupling internal additives which are concentrated on the plastic surface through migration (blooming) and which, in their molecular structure, contain coupling substituents of high polarity on an oleophilic hydrocarbon residue, characterized in that at least such a percentage of these internal additives is fixed in the plastic surface and immobilized against further migration by its hydrocarbon residues that permanently adhesive layers and/or coatings can be applied to the polyolefin surface without any need for additional pretreatment thereof.
2. Moldings and films as claimed in claim 1, characterized in that they contain at least partly olefinically unsaturated hydrocarbon compounds containing known coupling substituents of high polarity and having molecular weights of up to 5,000 D, preferably in the range from 150 to 3,000 D and more preferably in the range from 200 to 1,000 D incorporated in the polyolefin plastic as the coupling internal additives (I) which, after concentration by migration, are chemically and/or physically fixed in the plastic surface.
3. Moldings and films as claimed in claims 1 and 2, characterized in that at least part of the additives (I) and preferably at least the predominant part of the additives (I) have iodine values of at least 10 in the unreacted state.
4. Moldings and films as claimed in claims 1 to 3, characterized in that the oleophilic and at least partly olefinically unsaturated hydrocarbon residues of the additives (I) have a linear, branched and/or cyclic structure, components which are liquid at temperatures of up to 45°C and, more particularly, at room temperature being preferred as the additive (I).
5. Moldings and films as claimed in claims 1 to 4, characterized in that the additives (I) contain as substituents of high polarity corresponding groups containing hetero atoms, more particularly O, N and/or halogen.
6. Moldings and films as claimed in claims 1 to 5, characterized in that the

substituents of high polarity are residues from the classes of carboxyl, hydroxyl, amino, oxazoline, epoxide and/or isocyanate groups and/or residues of derivatives thereof, more particularly ester, ether, amide, alkanolamine and/or alkanolamide groups, additives (I) containing free carboxyl and/or hydroxyl groups being preferred.

7. Moldings and films as claimed in claims 1 to 6, characterized in that internal additives (I) which at least partly contain more than one coupling group of high polarity in the molecule are fixed in the plastic surface.

8. Moldings and films as claimed in claims 1 to 7, characterized in that the additives (I) concentrated in the surface of the plastic are immobilized by chemical - and preferably catalytically induced and/or supported - reaction of reactive constituents of the hydrocarbon molecule of the additives (I) with enlargement of the molecule and/or by physical inhibition of any further migration.

9. Moldings and films as claimed in claims 1 to 8, characterized in that the internal coupling agents are used in the plastic together with initiators which accelerate reactive crosslinking, for example corresponding catalysts, a preferred embodiment being characterized by the presence of at least partly olefinically unsaturated additives (I) together with catalysts based on transition metal salts (siccative).

10. Moldings and films as claimed in claims 1 to 9, characterized in that salts belonging to the group comprising Co, Zr, Fe, Pb, Mn, Ni, Cr, V and/or Ce are present as siccatives, corresponding organic salts being preferred and salts of carboxylic acids which, at least partly, may themselves be coupling internal additives being particularly preferred.

11. Moldings and films as claimed in claims 1 to 10, characterized in that, where siccatives based on transition metal salts are present, the quantities used are limited to such an extent that there is no significant degradation of the polyolefin for 14 days, even in an atmosphere of at least 80% relative

humidity/60°C.

12. Moldings and films as claimed in claims 1 to 11, characterized in that their transition metal content, at least where corresponding compounds of Co, Mn, Cu, Ce, V and/or Fe are present, is less than 5 ppm and preferably less than 1 ppm.

13. Moldings and films as claimed in claims 1 to 12, characterized in that relatively high molecular weight compounds containing olefinically unsaturated groups, preferably with molecular weights of up to one million D and limited mobility in the polyolefin-based plastic, are present as additives (II) together with the additives of type (I).

14. Moldings and films as claimed in claims 1 to 13, characterized in that unsaturated alkyd resins, preferably with an oil length of 20 to 70%, butadiene derivatives, isoprene derivatives, allyl-containing polymers, unsaturated polyesters based on polybasic carboxylic acids and/or poly(meth)acrylates containing residues of unsaturated fatty alcohols, which preferably have molecular weights of 10,000 D or higher, more particularly 75,000 D or higher, are present the additive(s) (II).

15. Moldings and films as claimed in claims 1 to 14, characterized in that, where the additives (I) and (II) are used together, they are present in quantity ratios (additive I:additive II) of 10:1 to 1:3 and preferably 8:1 to 1:1.

16. Moldings and films as claimed in claims 1 to 15, characterized in that the coupling additive (mixture) is added to the plastic in quantities of 0.01 to 10% by weight, preferably in quantities of up to 5% by weight, more preferably in quantities of up to 3% by weight and most preferably in quantities of up to 1% by weight, based on the polyolefin-based plastic.

17. Moldings and films as claimed in claims 1 to 16, characterized in that additive mixtures of which the components are used in the following quantities (% by weight, based on the additive mixture):

additive I: 5 to 100% by weight, preferably 25 to 99% by weight

additive II: 0 to 80% by weight, preferably 0 to 50% by weight

siccative: 0 to 20% by weight, preferably 0 to 12% by weight
are present in the plastic.

18. Moldings and films as claimed in claims 1 to 17, characterized in that mono- and polyolefinically unsaturated carboxylic acid mixtures and/or derivatives thereof containing at least 50% of polyolefinic structure are used as the additive (I), corresponding carboxylic acids and/or carboxylic acid derivatives containing at least 12 carbon atoms in the molecule being preferred.

19. A process for treating hard polyolefin surfaces having substituents of high polarity and, if desired, chemical reactivity to corresponding reactive groups for improving the adhesion of coating materials, more particularly lacquers and/or adhesives, to the polyolefin surface using coupling internal additives in the polyolefin, characterized in that coupling internal additives (I) capable of migration (blooming effect) are incorporated in the polyolefin for processing and, after their migration to the surface, are immobilized there to such an extent that improvement of the adhesion of subsequently applied lacquers and/or adhesives is guaranteed largely independent of time.

20. A process as claimed in claim 19, characterized by the at least partial use of internal coupling agents which contain coupling groups of high polarity on a hydrocarbon-based oleophilic basic molecule and, in the basic molecule structure, olefinic double bonds which are capable of reacting off in the presence of atmospheric oxygen and/or in the presence of catalysts.

21. A process as claimed in claims 19 and 20, characterized in that migratable internal coupling agents which have iodine values of at least 10, molecular weights of up to 5,000 D and, as substituents of high polarity, corresponding groups containing hetero atoms, more particularly O, N and/or halogen, are added to the polyolefin for processing.

22. A process as claimed in claims 19 to 21, characterized in that the

internal coupling agents are immobilized in the surface of the molded polyolefin material by oxidative crosslinking thereof in the presence of atmospheric oxygen - more particularly in the uppermost layers of the plastic material by atmospheric oxygen diffusing therein - and/or by catalytic curing, for example radiation-induced catalytic curing.

23. A process as claimed in claims 19 to 22, characterized in that, in addition to the internal coupling agents of the additive (I) type, catalysts for reactively immobilizing the coupling agents in the surface of the molded plastic are incorporated in the polyolefin-based plastic to be molded.

24. A process as claimed in claims 19 to 23, characterized in that catalysts which accelerate oxidative crosslinking, more particularly based on salts of the transition metals (siccatives), are incorporated in the plastic.

25. A process as claimed in claims 19 to 24, characterized in that the siccatives based on salts of the transition metals are corresponding compounds of Co, Zr, Fe, Pb, Mn, Ni, Cr, V and/or Ce, organic salts and corresponding salts of carboxylic acids which, at least partly, may themselves be coupling internal additives (I) being preferred.

26. A process as claimed in claims 19 to 25, characterized in that the quantity in which compounds of the transition metals and, more particularly, compounds of Co, Mn, Cu, Ce, V and/or Fe is added is limited to such an extent that the content of transition metal in the polyolefin is less than 5 ppm and preferably less than 1 ppm.

27. A process as claimed in claims 19 to 26, characterized in that additives (I) which are at least partly compounds liquid at room temperature in their unreacted state are incorporated in the polyolefin.

28. A process as claimed in claims 19 to 27, characterized in that additives (I) with branched hydrocarbon residues and/or multiple olefinic double bonds in the molecule are at least partly used, corresponding components with iodine values of at least 30 being preferred.

29. A process as claimed in claims 19 to 28, characterized in that relatively high molecular weight compounds containing olefinically unsaturated groups, preferably with molecular weights of up to one million D, more preferably with molecular weights of 10,000 D or higher and most preferably with molecular weights of 75,000 D or higher, are used as additive (II) together with the additives of type (I), these additives (II) having limited mobility in the polyolefin-based plastic by comparison with the additives (I) and, more particularly, being immobilized even without any additional crosslinking reaction.

30. A process as claimed in claims 19 to 29, characterized in that unsaturated alkyd resins, preferably with an oil length of 20 to 70%, butadiene derivatives, unsaturated polyesters based on polybasic carboxylic acids and/or poly(meth)acrylates with residues of unsaturated fatty alcohols are used as the additives (II).

31. A process as claimed in claims 19 to 30, characterized in that the additive (mixture) is added to the polyolefin-based plastic in quantities of 0.01 to 10% by weight, preferably in quantities of at least 0.1% by weight and more preferably in quantities of at least 0.5% by weight, preferred upper limits to the quantity added being 5% by weight and more particularly 3% by weight.

32. A modification of the process claimed in claims 19 to 31, characterized in that hydrocarbon compounds containing at least partly unsaturated and coupling substituents of the described type which are capable of migrating in the molded polymer material, contain branched hydrocarbon residues in the molecule and, preferably, are additionally characterized by the presence of tertiary carbon atoms are used as the additive (I).

33. A process as claimed in claim 32, characterized in that the saturated additives (I) containing tertiary carbon atoms are used together with siccatives of the type defined above in the quantities defined above.

34. An additive mixture for solid polyolefin-based plastics, more particularly

based on polyethylene or polypropylene, which - as an internal additive - improves coating with adhesives, lacquering behavior or, generally, adhesion to the polyolefin surface and which contains the following components (quantities in % by weight, based on the additive mixture):

additive I in quantities of 5 to 100% by weight

additive II in quantities of 0 to 80% by weight

siccative in quantities of 0 to 20% by weight.

35. The use of the plastic additive mixture claimed in claim 34 for improving the adhesion of catalyzed lacquers and/or catalyzed adhesives to polyethylene- and/or polypropylene-based moldings even without additional chemical and/or physical pretreatment of the plastic surfaces to be coated.

36. The use of the plastic additive mixture claimed in claims 34 and 35 for establishing adhesive strengths of the materials applied to the polyolefin surface of at least 1.2 N/mm², preferably of at least 1.5 to 1.8 N/mm² and more preferably of least 2.0 N/mm², the establishment of strength levels above the adhesive failure point being preferred.

New Claims

1. The use of amphiphiles (compounds containing one or more substituents of high polarity in the otherwise hydrocarbon-based basic molecules) for permanently improving the adhesion of coatings and adhesives to the surfaces of polyolefin-based moldings and films, characterized in that a mixture containing

- a) one or more polyolefins and
- b) 0.01 to 10% by weight, based on the polyolefins, of one or more migratable amphiphiles (additives I) with molecular weights of 50 to 5,000 Dalton

is conventionally molded in the presence of catalysts which promote reactive crosslinking of the additives (I) in the plastic surface, with the additional proviso that additives (I) containing carboxylic acid ester groups as sole polar groups are excluded.

2. The use claimed in claim 1, characterized by the use of additives (I) which lead to tensile shear strengths of a polyurethane-based adhesive of the "Makroplast" type applied to the polyolefin surface of at least 1,2 N/mm², as determined on a Zwick Universal testing machine at test speeds of 15 mm/min.

3. The use claimed in claim 1 or 2, characterized by the use of additives (I) which have iodine values of 10 to 200.

4. The use claimed in any of claims 1 to 3, characterized by the use of additives (I) which contain residues from the classes of carboxyl, hydroxyl, amino, oxazoline, epoxy and/or isocyanate groups and/or residues of derivatives thereof as the substituents of high polarity.

5. The use claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the catalysts are selected from the group of transition metal salts of Co, Zr, Fe, Pb, Mn, Ni, Cr, V and Ce.